

LEHRBUCH
DER
MIKROCHEMIE

VON

FRIEDRICH EMICH

O PROFESSOR AN DER TECHN HOCHSCHULE GRAZ
KORR MITGLIED DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN WIEN
DR PHIL H C, DR -ING EHRENH

ZWEITE, GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 83 TEXTABBILDUNGEN



MÜNCHEN · VERLAG VON J. F. BERGMANN · 1926

Nachdruck verboten
Übersetzungen in alle Sprachen vorbehalten
Copyright 1926 by J F Bergmann

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Wenn auch die mikrochemische Literatur gegenwärtig noch nicht als sehr umfangreich bezeichnet werden kann, so wird doch schon vielleicht mancher Chemiker bei der schier verwirrenden Fülle seiner Gesamtliteratur den Wunsch nach einer Zusammenstellung empfunden haben, welche aus der Menge des auf mikrochemischem Gebiete Bekannten dasjenige heraushebt, was von allgemeinem Interesse ist. Diesem Wunsch soll das vorliegende kleine Werk entsprechen. Es wendet sich zunächst an alle, die an der von K. Haushofer und Heinrich Behrens inaugurierten Arbeitsweise Interesse haben. Weiter darf aber vielleicht bemerkt werden, daß die Mikrochemie seit Behrens mehrfachen Ausbau erfahren hat, auch die quantitative Richtung scheint mir heute schon für eine zusammenfassende Darstellung reif zu sein.

Im allgemeinen habe ich keine ausführlichen Begründungen dafür gegeben, warum man einen Versuch gerade so macht, wie er beschrieben wird. Das Buchlein ist ja zunächst nicht für den Anfänger geschrieben und der Vorgeschrittelte wird sie bei einigem Nachdenken oder Nachlesen leicht selbst finden. Das wird ihm mehr nutzen, als wenn er sie allzu bequem im Lehrbuch findet. Auch möchte ich den Wunsch wiederholen, daß die mikrochemischen Methoden in Zukunft mehr Berücksichtigung als bisher in den Unterrichtslaboratorien finden sollten¹⁾. Denn es ist meine feste Überzeugung, daß der Lehrer für die in dieser Richtung aufgewendete Mühe reichlich entschädigt werden würde. Das Arbeiten mit kleinen Mengen scharft die Fähigkeiten von Hand und Auge in hervorragender Weise und die mikrochemischen Reaktionen führen den Praktikanten in eine Welt neuer und schöner Erscheinungen ein.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, einer Reihe von Persönlichkeiten für die Förderung zu danken, welche sie mir zuteil werden ließen. So Sr. Exzellenz Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Emil Fischer (Berlin) für Mitteilungen über Mikropolarisation, den

¹⁾ Vgl. den Vortrag über mikrochemische Analyse, gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Königsberg 1. Pr. 1910, Naturwissenschaftliche Rundschau, 1910, S. 585.

Herren Professoren Geh Hofrat Dr O Lehmann (Karlsruhe) und Dr N Schoorl (Utrecht) für die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Publikationen und Herrn Prof Schoorl überdies für wertvolle Privatmitteilungen, endlich namentlich auch meinem Freunde Herrn Prof Dr R Scharizer (Graz) für kritische Durchsicht des Kapitels über die optischen Eigenschaften

An manchen Stellen des Buchleins wird man vielleicht eine eingehendere Benutzung der H Behrensschen Anleitungen vermissen. Dazu mußte ich bemerken, daß sie mir von zuständiger Seite nicht gestattet worden ist. Ich war deshalb fast durchwegs genötigt, die Behrensschen Angaben einer Nachprüfung zu unterziehen, soweit sie für das Werkchen in Betracht kamen und soweit mir nicht schon frühere Erfahrungen zur Verfügung standen, und von jenen Angaben nur dasjenige auszuwählen, was ich auf Grund eigener Beobachtung empfehlen kann.

Graz, im Juni 1911

Vorwort zur zweiten Auflage.

Wohl wenige Zweige der naturwissenschaftlichen Experimentalarbeit können in den letzten fünfzehn Jahren eine ähnlich schnelle Entwicklung aufweisen, wie das Gebiet der chemischen Mikromethoden. Wenn auch in den Jahren 1910 und 1911 die Ziele und Hauptgedanken, nach denen der weitere Fortschritt erfolgen durfte, bekannt gewesen sind, so ist doch die Fülle der seither geleisteten Arbeit außerordentlich groß, es sei in dieser Hinsicht namentlich an die quantitativen Methoden erinnert.

Darnach war es selbstverständlich, daß die Herausgabe der zweiten Auflage des (seit mehr als fünf Jahren im Buchhandel vergriffenen) vorliegenden Werkchens eine weitgehende Umarbeitung verlangte. Wenn es dabei im einzelnen vielfach ein anderes Gewand erhalten hat, so bin ich doch den Hauptaufgaben treu geblieben, die mir seinerzeit vorgeschwebt sind. Das Buch soll nach wie vor zunächst ein Wegweiser sein, der dem Lernenden eine Übersicht über das Bestehende gibt und ihm damit die Aneignung einer Reihe von wichtigen Methoden ermöglicht. Ferner soll es im allgemeinen über die geschichtliche Entwicklung des Gebietes orientieren und endlich namentlich auch zu weiterem Vordringen aneifern. In diesem Zusammenhang glaubte ich besonders mit Literaturangaben nicht sparen zu sollen, eine Aufgabe, die dadurch wesentlich erleichtert wurde, daß das dazu notwendige Material hier seit Jahren gesammelt wird. Es hat, nebenbei bemerkt, auch als Grundlage für die Berichte über die Fortschritte der Mikrochemie gedient, welche Berichte teils von

mir, teils von Herrn Dr. Benedetti-Pichler in der „Cothener Chemiker-Zeitung“ und in der „Mikrochemie“ veröffentlicht worden sind, bzw. noch veröffentlicht werden sollen

Inwieweit es mir gelungen ist, in den angedeuteten Richtungen einen brauchbaren Weg einzuschlagen, kann ich selbst nicht beurteilen, doch habe ich mich natürlich sehr bemüht, die Darstellung so gewissenhaft und so objektiv als möglich zu gestalten. Sollte sie da und dort verbesserungsbedürftig sein, so werde ich Ratschläge, die mir von Fachgenossen erteilt werden, nach wie vor dankbar entgegennehmen.

Bezüglich der quantitativen organischen Mikroanalyse sei bemerkt, daß ich nur die Grundlagen der Preglschen Methoden angeführt und betreffend die Einzelheiten auf die Originalarbeiten verwiesen habe. Das Eine schien mir ausreichend, weil Pregls Buch überall vorhanden sein muß, wo Interesse für quantitative Mikroanalyse besteht, und das Andere hielt ich im Interesse der Vollständigkeit für geboten.

Ein Blick über das Gesamtgebiet lehrt, daß die Mikrochemie ein stattliches, auf festem Grund stehendes Gebäude darstellt. Freilich harret noch mancher Flügel des Ausbaues und auch die innere Einrichtung wird da und dort vervollständigt werden müssen¹⁾. In ersterer Hinsicht denke ich namentlich an die „Spurensuche“, wie man die Ermittlung kleiner Mengen von Stoffen nennen konnte, die mit großen Mengen anderer Substanzen vermischt oder verbunden sind. Wie wichtig und wie schwierig dieses Gebiet ist, haben gerade die Erfahrungen der allerjüngsten Zeit bewiesen, es ist z. B. nicht notwendig, auf die Untersuchungen von Haber, Riesentfeld u. a. über den Nachweis von Goldspuren im Quecksilber aufmerksam zu machen. Wenn ich aber doch einen Augenblick bei diesem Gegenstand verweile, so geschieht es, um auf die außerordentliche Wichtigkeit der Spurensuche in geochemischer Hinsicht zu verweisen. Wir können vielleicht hoffen, daß die Lehre vom Atombau einmal das Rätsel lösen wird, weshalb einige Elemente häufig, einige selten und andere sehr selten sind, d. h. weshalb die Natur gewisse Gruppierungen von Protonen und Elektronen gegenüber anderen Gruppierungen bevorzugt, das wichtigste aber wäre meines Erachtens zunächst eine möglichst genaue Kenntnis über die Verbreitung der Grundstoffe in dem Sinne, daß vor allem auf ihr spurenweises Vorkommen vollkommener als bisher Rücksicht genommen werden würde. Natürlich hängt das Gebiet aufs innigste

¹⁾ Einige Themen, die meines Erachtens eine weitere Verfolgung oder Durcharbeitung verdienen, sind im Text mit dem Zeichen # versehen.

mit dem Problem der „Rein“-Darstellung der Stoffe zusammen, denn in beiden Fällen geht man von einer Mischung $A_{\infty} + A_0$ aus, im einen Fall interessiert der in großer Menge vorhandene Bestandteil A_{∞} , im anderen die Spur A_0 .

Auf dem Gebiete der Schnellmethoden durfte gleichfalls noch viel dankbare Arbeit zu leisten sein

Allen, die mir bei der Abfassung der vorliegenden Auflage irgendwie beigestanden sind, sage ich hiefür den herzlichsten Dank, er gebührt ganz besonders den Herren Prof Dr W Bottger (Leipzig) und Prof Dr L Rosenthaler (Bern), die mir teils durch freundliche Ratschläge, teils durch die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Werke wertvolle Dienste erwiesen haben. Die Herren Dr A Benedetti-Pichler und Dr E Schweiz-Bergkampff haben bei der Verbesserung der Burstenabzüge eifrigst mitgeholfen.

Graz, im Juni 1926

F. Emich.

Inhaltsverzeichnis.

Seite
III
XI
I

Vorwort
Abkürzungen
Einleitung

Erste Hälfte Allgemeine Mikrochemie.

A Qualitativer Teil

§ 1	Die qualitative mikrochemische Analyse im allgemeinen, Geschichtliches	5
§ 2	Übersicht über die Methoden der qualitativen Mikroanalyse, Beispiele, 1 Krystallfällungen nach H Behrens 2 Sublimation 3 Niederschläge und Färbungen 4 Gespinnstfasern 5 Spezialreaktionen und spezifische Reaktionen	9
§ 3	Einige Bemerkungen über Lupe und Mikroskop 1 Einrichtung und Gebrauch des zusammengesetzten Mikroskops 2 Gebrauchliche Vergrößerungen Einige Gebrauchsregeln 3 Lupen 4 Binoculares Mikroskop 5 Beleuchtung 6 Prüfung	11
§ 4	Das Auslesen von Pulvern unterm Mikroskop Auszählung	17
§ 5	Langenmessung unter dem Mikroskop 1 Mikrometer 2 Anwendungen a) Dimensionen der Mikrokrystalle b) Gewicht von Metallkugeln c) Gasanalyse (Blaschenmethode) d) Geometrische Gesteinsanalyse	19
§ 6	Winkelmessung an Mikrokrystallen	21
§ 7	Verhalten der Objekte im polarisierten Licht 1 Doppelbrechung 2 Auslöschungsrichtungen 3 Charakter der Doppelbrechung u a	21
§ 8	Bestimmung der Brechungsindices I Optisch isotrope Körper 1 Verfahren nach Schroeder van der Kolk 2 Nach Spangenberg II Optisch anisotrope Körper	26
§ 9	Anhaltspunkte für das Krystallsystem	29
§ 10	Die Gefäße	30
§ 11	Weitere Ausrüstungsgegenstände	34
§ 12	Die Reagenzien a) feste, b) flüssige c) gasförmige	36
§ 13	Behandlung der Niederschläge a) Abschleppen b) Ausschleudern c) Behandlung im ausgezogenen Röhrchen, d) Filtrieren	42
§ 14	Schmelzpunktsbestimmung 1 Allgemeines 2 Verfahren 3 Umkrystallisieren im Sm-Röhrchen	48
§ 15	1 Siedepunktsbestimmung, 2 Fraktionierung 3 Destillation	51
§ 16	Sublimation 1 Nach Tunmann 2 Nach Kempt 3 Nach Eder-Werner-Klein	56
§ 17	Anwendung der Gespinnstfasern 1 Lackmusseide 2 Sulfidfäden 3 Andere Fadenreagenzien	58
§ 18	Prüfung auf Farbe, Spektrum, optische Homogenität, Fluoreszenz a) Farbe 1 Feste Körper, 2 Flüssigkeiten, b) opt Homogenität 1 Einfache Vorrichtungen, 2 Ultramikroskop, 3 Fluoreszenzmikroskop	61
§ 19	Andere qualitative Methoden	68
§ 20	Mikrochemische Dauerpräparate	68

— VIII —

Seite

B Quantitativer Teil

§ 21	Vorbemerkungen Über Wage und Wagen	71
§ 22	Die mikrochemische Wage von Wilh H F Kuhlmann I Beschreibung II Aufstellung und Behandlung III Wagzimmer	74
§ 23	Das Trocknen Mikroexsiccatoren und Trockenschranke	81
§ 24	Rückstandsbestimmungen	82
§ 25	Behandlung der Niederschläge, die gewogen werden sollen, das Saugstabchen	84
§ 26	Fortsetzung Donausche Filterschalchen	88
§ 27	Maßanalyse 1 Nach Pregl 2 Nach Bang 3 Nach Pilch 4 Colorimetrisch	97
§ 28	Messung kleiner Niederschlagsmengen (Sedimentrie)	99
§ 29	Gasanalyse 1 Nach A Krogh-Timiriazeff 2 Nach Guye und Germann	100
§ 30	Bestimmung des spez Gewichts Schwebemethode	105
§ 31	Hinweis auf elektrolytische Methoden	107
§ 32	Polarimetrie	107
§ 33	Nephelometrie (Grundzuge)	110
§ 34	Molekulargewichtsbestimmung I Nach Barger-Rast II Nach Rast	112

C Preparativer Teil

§ 35	Allgemeines	119
§ 36	Das Umkrystallisieren	119
§ 37	Das Ausschütteln, Extrahieren	121
§ 38	Mikrodestillation nach Gawalowski u a	123

Zweite Hälfte Spezielle Mikrochemie

A Anorganischer Teil

§ 39	Übersicht über die qualitativen Mikroreaktionen Tabellen	124
§ 40	Allgemeines Nachweis des Wassers (und Sauerstoffs)	138
I Kationen		
§ 41	Die Silbergruppe BlCl , Quecksilber, Silber	140
§ 42	Arsen, Antimon, Zinn	148
§ 43	Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Quecksilber	152
§ 44	Quantitative Analyse antiker Bronzen	158
§ 45	Die Eisengruppe Kobalt, Nickel, Eisen, Aluminium, Chrom, Zink, Mangan	160
§ 46	Die Calciumgruppe Barium, Strontium, Calcium	169
§ 47	Die Restgruppe Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium	174
II Anionen		
§ 48	Die Ionen SO_4 , PO_4 , BO_3 , F , CO_3 , SiO_3	179
§ 49	Die Ionen Cl , Br , J , S	184
§ 50	Die Ionen NO_3 , NO_2 , ClO_3	187
§ 51	Unlösliche Rückstände	189

B Organischer Teil

§ 52	Einleitung	191
§ 53	Qualitative Elementaranalyse Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Halogene	193
§ 54	Grundlagen der quantitativen Elementaranalyse Kohlenstoff und Wasserstoff Stickstoff Halogen und Schwefel Andere Elemente	200

Spezielle Reaktionen

Seite

1 Klasse Methanderivate

§ 55	Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate	202
§ 56	Einwertige Alkohole und deren Derivate 1 Methylalkohol 2 Athylalkohol 3 Höhere Alkohole 4 Oxydation der Alkohole 5 Athylmercaptan 6 Athylsulfid 7 Stickstoffbasen Allgemeines, Methylamine, Athylamine	202
§ 57	Aldehyde und Ketone, Allgemeines Besonderes 1 Formaldehyd und Urotropin 2 Acetaldehyd 3 Chloral 4 Akrolein 5 Aceton	206
§ 58	Einbasische Fettsäuren 1 Ameisensäure 2 Essigsäure 3 Propionsäure 4 n-Buttersäure 5 i-Valeriansäure Trennung der Fettsäuren Verseifung der Fette u a	210
§ 59	Mehrwertige Alkohole und deren Derivate 1 Cholin 2 Taurin 3 Glycerin 4 Mannit	212
§ 60	Mehrwertige einbasische Säuren und Verwandtes 1 Glycolsäure 2 Gerungsmilchsäure 3 Amidoessigsäure, Alanin 4 Leucin 5 Glyoxal, Glyoxalsäure 6 Brenztraubensäure	214
§ 61	Zwei- und mehrbasische Säuren und Verwandtes 1 Oxalsäure 2 Malonsäure 3 Gew. Bernsteinsäure, Isobernsteinsäure 4 Apfelsäure 5 Asparagin, Asparaginsäure 6 Rechtsweinsäure 7 Citronensäure	217
§ 62	Cyanverbindungen 1 Cyanion 2 Ferro- und Ferricyanion 3 Cyanursäure 4 Knallsäure 5 Sulfocyanursäure, Allylsenfol 6 Cyanamid	221
§ 63	Kohlensäurederivate und Verwandtes 1 Harnstoff 2 Xanthogen- säure 3 Sulfoharnstoff 4 Guanidin 5 Kreatin, Kreatinin 6 Allofan 7 Harnsäure 8 Theobromin 9 Kaffein	223
§ 64	Kohlenhydrate I Gruppenreaktionen II Spezielle Reaktionen 1 d-Glucose 2 d-Mannose 3 d-Fruktose 4 Rohrzucker 5 Cellulose, Schießwolle 6 Stärke III Grundlagen der quant. Bestimmung der Glucose	228

2 Klasse Isocyclische Verbindungen

§ 65	Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, ihre Halogen- und Nitro- derivate	232
§ 66	Aminoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe I Allgemeines II Besondere Reaktionen 1 Anilin 2 Methylanilin 3 Dimethyl- anilin 4 Diphenylamin 5 Acetanilid 6 Toluidine 7 Benzyl- amin	233
§ 67	Diazoverbindungen und Hydrazine	237
§ 68	Sulfosäuren	237
§ 69	Phenole I Allgemeine und Gruppenkennzeichen II Einzel- reaktionen 1 Phenol 2 Pikrinsäure 3 p-Kresol 4 Thymol 5 Anisol und Phenetol 6 Brenzkatechin 7 Resorcin 8 Hydro- chinon 9 Pyrogallol 10 Phloroglucin Anhang 1 Chinon 2 Chloranil	238
§ 70	Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone Benzylalkohol Benzaldehyd Vanillin Acetophenon	242
§ 71	Aromatische Säuren und ihre Derivate Allgemeines 1 Benzoe- säure 2 Benzoesäureanhydrid 3 Benzamid 4 Hippursäure 5 Anthranilsäure 6 Zimtsäure 7 o-Nitrozimtsäure 8 Salicyl- säure 9 Paraoxybenzoesäure 10 Tyrosin 11 Mandelsäure 12 Protocatechusaure 13 Gallusaure 14 Cumarin, Cumar- säure 15 o-Phthalsäure und 16 ihr Anhydrid 17 Iso- und 18 Terephthalsäure 19 Melithsäure	243

	Seite
§ 72 Terpene und Campher 1 Dipenten 2 Menthol 3 Pinen 4 Borneol 5 Japancampher	249
§ 73 Diphenylgruppe 1 Diphenyl 2 Benzidin	251
§ 74 Diphenylmethangruppe und Triphenylmethangruppe 1 Diphenyl- methan 2 Benzophenon 3 Triphenylmethan 4 Malachitgrün 5 Rosanilin 6 Anilinblau 7 Rosolsäure 8 Fluorescein	252
Verbindungen mit kondensierten Kernen	
§ 75 Naphthalingruppe 1 Naphthalin 2 α -Nitronaphthalin 3 α - und β -Naphthylamin 4 Naphthionsäure 5 Naphthole	254
§ 76 Anthracen- und Phenanthrengruppe 1 Anthracen und An- thrachinon 2 Alizarin 3 Phenanthren 4 Phenanthrenchinon	256
3 Klasse Heterocyclische Verbindungen, Verbindungen unbekannter Konstitution	
§ 77 Monazole und analoge Verbindungen 1 Furo! 2 Brenzschleim- säure 3 Pyrrol 4 Thiophen 5 Indigo 6 Isatin 7 Indol	257
§ 78 Sechsgliedrige Heterocyclen mit 5 Kohlenstoffatomen 1 Pyridin 2 Picoline 3 Pyridinmonocarbonsäuren 4 Piperidin 5 Coniin 6 Chinolin 7 Chinoldin 8 Acridin	260
§ 79 Alkaloide I Allgemeines II Spezielles 1 Cocain 2 Atropin 3 Morphin 4 Narcotin 5 Chinin 6 Strychnin 7 Brucin 8 Nicotin III Quant Bestimmung und Reinigung nach Yllner	263
§ 80 Harze und Glucoside 1 Abietinsäure 2 Amygdalin 3 Tannin	268
§ 81 Eiweißarten, allg Reaktionen	268
Alphabetisches Sachregister	270

Abkürzungen

A = (Liebigs) Annalen der Chemie
 B = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin
 C = Chemisches Zentralblatt
 Ch Z = Cothener Chemiker-Zeitung
 Fr = (Fresenius) Zeitschr für analyt Chemie
 J pr = Journal für prakt Chemie
 M = Monatshefte für Chemie
 Mch = Mikrochemie (Wien)

Behrens-Kley, M A = Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, Leipzig und Hamburg 1915
 Behrens-Kley, O A = Behrens-Kley, Organ mikrochem Analyse, Leipzig 1922
 Bottger = Wilh Bottger, Qualit Anal Leipzig 1925
 Haushofer = Haushofer, Mikroskop. Reaktionen, Braunschweig 1885
 Hoppe-Seyler-Thierfelder = Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handb d physiolog u patholog-chem Analyse Berlin 1924
 Mayrhofer, Az = A Mayrhofer Mikrochemie d Arzneimittel u Gifte, Wien und Berlin 1923
 Methoden = Emich, Methoden d Mikrochemie (Abderhaldens Handb d biol A M I 3 Wien u Berlin)
 H Meyer O A = Hans Meyer, Analyse u Konstitutionsermittlung organ Stoffe Berlin 1922
 Praktikum = Emich, Mikrochem Praktikum, München 1924
 Pregl, O M = Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2 Aufl Berlin 1923
 Rosenthaler = Rosenthaler, Nachweis organ Verbindungen Stuttgart 1923 (Margoschus XIX/XX)
 Rudisule = A Rudisule, Nachweis, Bestimmung u Trennung d chem Elemente, Bern
 Schoorls B = N Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse Wiesbaden 1909 S-A aus Fr 46, 47, 48 (1907—1909)
 Stahler-Tiede-Richter = Stahler-Tiede-Richter, Handbuch d Arbeitsmethoden i d anorg Chemie Leipzig
 # s Vorwort S V

seits das ihr Eigentümliche wesentlich die Methoden sind. Natürlich kann es sich sowohl um die qualitative wie um die quantitative Seite der Prozesse handeln. Im allgemeinen wird die erstere um so mehr hervortreten, je mehr wir uns der Grenze der Wahrnehmbarkeit nähern, denn jede Messung erfordert ja die wiederholte Beobachtung der „Einheit“ — Außer diesem, dem exakt messenden Weg, ist allerdings in der Chemie noch ein anderer möglich, indem wir nämlich bei bekannten Substanzen zunächst von bekannten Mengen ausgehen und diese nach und nach teilen, bis das betreffende Phänomen eben noch beobachtet werden kann, gelangen wir mittels vergleichender Versuche auch zu Vorstellungen über die Mengen in jenen Fällen, in welchen wir von diesen Mengen zunächst nichts wissen. Man kann mittels dieser Methode Schätzungen vornehmen, die, wie Dennstedt¹ gefunden hat, eine Genauigkeit von 1—2% erreichen.

Eine qualitative Reaktion ist im allgemeinen um so besser, mit je kleineren Stoffmengen sie gelingt. Daß das Mikroskop, welches von Andreas Sigismund Marggraf (1709—1782) in den Dienst der Chemie eingeführt wurde, ein in dieser Hinsicht geeignetes Hilfsmittel ist, erhellt wohl ohne weiteres. N. Schoorl² gibt z. B. an, daß man in der Proberöhre nur etwa 0,01 mg Eisen als Berlinerblau wahrnehmen könne, unter dem Mikroskop aber leicht 0,00002 mg. So kann eine und dieselbe Reaktion je nach der Arbeitsweise von verschiedener Empfindlichkeit sein.

Man kann feiner eine „theoretische“ und eine „praktische“ Empfindlichkeit unterscheiden. Die erstere wird mit der kleinsten Stoffmenge zusammenhängen, an der die für den betreffenden Fall charakteristischen Kennzeichen wahrnehmbar sind, und sie stellt zugleich die äußerste erreichbare Empfindlichkeitsgrenze (Reizschwelle) dar, die letztere hängt von der Stoffmenge ab, mit der das Experiment tatsächlich noch durchgeführt werden kann. Wenn ich z. B. von einer mit Wasserstoff gefüllten Geißler-Röhre so viel abblende, daß die Linie H_{α} im Spektroskop gerade noch als winziges Sternchen sichtbar bleibt, so entspricht die wirksame Wasserstoffmenge der „theoretischen“ Empfindlichkeit, sie wird von der Größenordnung eines Billionstel-Milligramms gefunden³. Die praktische Empfindlichkeit ist hingegen durch die kleinste Gasmenge gegeben, die zur Füllung der ganzen, möglichst klein dimensionierten Spektralröhre notwendig erscheint. Mit Wasserstoff hat man Versuche letzterer Art vielleicht noch nicht gemacht, wohl aber wissen wir aus den Arbeiten von Soddy⁴, daß etwa 10^{-10} g Helium zum spektroskopischen Nachweis praktisch erforderlich sind.

¹ B 44 (1911) S 5

² Fr 46 (1907) 659

³ Wiener Akademie-Berichte, math.-naturw. Cl. 109, IIa Mai 1900

⁴ Großmanns Fortschr. d. Chemie, Physik usw. 1 (1909) 11

Ebenso werden wir bei mikrochemischen Krystallfällungen stets eine große Zahl von Individuen erhalten, von denen doch in der Regel ein einziges ausreichen mußte, um die Gegenwart des fraglichen Stoffes darzutun. Wir erkennen, daß die theoretische und die praktische Empfindlichkeit meist um einige Zehnerpotenzen auseinander liegen.

F. Feigl unterscheidet „Erfassungsgrenze“ und „Empfindlichkeit“, erstere bedeutet die kleinste absolute Substanzmenge, die durch irgendeine Reaktion oder Methode noch nachweisbar und bestimmbar ist. Wir werden sie in „Mikrogrammen“ angeben, d. h. in Millionstelgrammen ($1 \mu\text{g} = 1 \gamma = 0,001 \text{ mg}$). Als Empfindlichkeitsgrenze bezeichnet Feigl jene Verdünnung, bei der die Reaktion noch einwandfrei gelingt.⁵ In vielen Fällen wird es hierbei genügen, bloß die betr. Zehnerpotenz anzugeben.

Um die Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion festzustellen, ist es durchaus erforderlich, daß der betreffende Versuch genügend oft wiederholt werde. In dieser Hinsicht sind die folgenden Beobachtungen lehrreich, die einer ausführlichen Untersuchung von O. Richter über das Magnesium⁶ entnommen werden. Als dieser Forscher z. B. 40 mm³ einer 0,05%igen Magnesiumlösung mit derselben Menge einer ebenso konzentrierten Phosphorsalzlösung zur Reaktion brachte, gelang der Versuch bei 40maliger Wiederholung stets. Wurden 10mal verdünntere Lösungen genommen, so war das Resultat nur in 24 Fällen ein günstiges, mit einer 0,001%igen Lösung wurden nur 6mal die charakteristischen Krystalle gewonnen, und bei nochmaliger Verdünnung aufs Doppelte versagte die Reaktion völlig.

Wir wollen eine allgemeine und eine spezielle Mikrochemie unterscheiden. Die erstere beschäftigt sich mit den Methoden der Eigenschaftsermittlung, also mit der Feststellung von Gestalt, Größe, Gewicht, optischem Verhalten usw., die letztere mit der Anwendung dieser Methoden auf die einzelnen Stoffe.⁷

Eine Abgrenzung gegen die verwandten Gebiete erscheint in der Mikrochemie ebensowenig exakt möglich wie anderswo, und man ist teilweise zu willkürlicher Festlegung der Grenzen gezwungen. Im allgemeinen haben wir uns im vorliegenden Werkchen auf die Besprechung solcher Eigenschaften und Methoden beschränkt, die für die Erkennung und Bestimmung der Stoffe von Nutzen sind, doch ist auch in dieser Beziehung weitere Auswahl getroffen worden. So sind die spektroskopischen Methoden nur ab und zu gestreift und die colorimetrischen fast gar nicht berücksichtigt worden. Auch die Chemie des Radiums, die der katalytischen Erscheinungen und die Metallographie werden unberührt ge-

⁵ Mch. I (1923) 4. Vgl. Bottger, 621.

⁶ Wiener Akademie-Berichte, math.-naturw. Cl. **III**, 1 April 1902.

⁷ Eine Zusammenstellung der etwa bis zum Jahre 1909 erschienenen mikrochemischen Literatur findet man in meinem zusammenfassenden Vortrage, in dem die hier dargelegten Ziele klar zum Ausdruck kommen. B. 43 (1910) 10.

lassen. Besonders zahlreich sind die Berührungspunkte der Mikrochemie mit der Kolloidchemie, sowie namentlich mit den biologischen Wissenschaften, über diese Gebiete schlage man in der Spezialliteratur nach, einzelne Hinweise folgen an geeigneter Stelle.

Noch sei an dieser Stelle bemerkt, daß — entgegen vielfachem Brauch — diesem Werkchen keine Abbildungen von Krystallfällungen beigegeben sind. Der Lernende soll dadurch veranlaßt werden, sich jeweils selbst **Vergleichspräparate** herzustellen, er wird bald zur Überzeugung gelangen, daß sie ihm mehr nutzen wie das beste Bild. Wer übrigens von Abbildungen Gebrauch machen will, sei z. B. auf die im Text vorkommenden Werke von Behrens-Kley, Chamot, Haushofer, Herzog, Hinrichsen, Molisch und Tunmann verwiesen. Sehr hübsch ist endlich Huysse's Atlas (Leiden 1900).

Allgemeine Mikrochemie.

A. Qualitativer Teil.

§ 1. Die qualitative mikrochemische Analyse im allgemeinen; Geschichtliches.

Die Anfänge der mikrochemischen Analyse⁸ sind auf eine Reihe von Forschern zurückzuführen. Wir erwähnen zunächst Helwig⁹, dann Harting¹⁰, Wormley und Bořický. Von den beiden Erstgenannten sind in den Jahren 1865 und 1866 Werke über das Mikroskop erschienen, in denen krystallinische Niederschläge beschrieben werden. Th. G. Wormley gab 1867 ein Werk „The Microchemistry of Poisons“¹¹ heraus, Bořickýs Abhandlung stammt aus dem Jahre 1877 und führt den Titel „Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse“¹². Der Autor läßt namentlich gasförmige Reagenzien, wie Fluorwasserstoff, Chlor, Kieselfluorwasserstoff und Schwetelammonium auf Mineralien und deren Dunnschliffe einwirken, er beschreibt die gewonnenen krystallinischen Abscheidungen und benutzt insbesondere die Fluorosilicate zum Nachweis verschiedener Kationen.

Im Jahre 1881 erschien eine kleine Abhandlung von Reinsch¹³, in der einige mikrochemische Reaktionen beschrieben werden, ferner publizierte Aug. Steng in Gießen in den achtziger Jahren mehrere einschlägige Arbeiten¹⁴, er hatte schon im Jahre 1876 mikrochemische Beobachtungen mitgeteilt und empfiehlt nun die

⁸ Vgl. u. a. Carnot: *Traité d'Analyse* I 144 Paris 1898. P. D. C. Klev, „Die Mikrochemie“, Antrittsrede (holländisch), Rotterdam 1905.

⁹ A. Helwig, *Das Mikroskop in der Toxikologie*, Mainz 1865.

¹⁰ P. Harting, *Theorie und allgemeine Beschreibung des Mikroskops* (Original holländisch, deutsch von Fr. W. Theile), Braunschweig 1866.

¹¹ Im Buchhandel vergriffen und mir nicht zugänglich, zitiert nach Chamot, *Chemical Microscopy*.

¹² S. A. aus dem Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen, Prag 1877.

¹³ B. 14 (1881) 2325.

¹⁴ *Berichte der Oberhessischen Gesellschaft f. Natur- und Heilkunde* **22**, 258, 260 (1883), **24**, 56, 58 (1886), **25**, 105 (1887), *Mikrochemische Reaktionen*, S. 68–108 in Fuchs-Brauns, *Anl. z. Bestimmen d. Mineralien*, Gießen 1898, B. 18, 3 (1885) 84.

mikrochemische Analyse als schatzbares Hilfsmittel bei der Untersuchung der Mineralien, besonders bei der Lotrohranalyse. Weiters ist an dieser Stelle auf zahlreiche Arbeiten von O. Lehmann¹⁵ aufmerksam zu machen, die Ende der siebziger und Anfang der achtziger Jahre erschienen sind. Wenn Lehmann auch nicht in erster Linie mikrochemische Zwecke im Auge gehabt hat, so finden sich doch vielfache Hinweise auf die Möglichkeit einer Verwertung seiner Methoden zu analytisch-chemischen Zwecken und bei einer großen Reihe von Stoffen werden die optischen und kristallographischen Merkmale in trefflicher Weise zur Charakteristik verwertet. Im Jahre 1885 gab Haushofer, der schon vorher mehrere Abhandlungen mikrochemischen Inhalts¹⁶ veröffentlicht hatte, seine „Mikroskopischen Reaktionen“¹⁷ heraus, welchem Werk schon der Gedanke zugrunde liegt, alle Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse zu ziehen, ein Gedanke, der auch in dem französischen Werk von Klement und Renard¹⁸, das um ein Jahr später erschien, zum Ausdruck kommt.

Die größte Forderung und Ausgestaltung erfuhr die qualitative mikrochemische Analyse durch Theodor Heinrich Behrens, der bereits in den Jahren 1881 und 1885 die Grundlagen ausgesprochen hatte, deren allgemeine Verbreitung durch eine hervorragende Reihe späterer Veröffentlichungen¹⁹ erfolgte.

Bevor wir die von H. Behrens begründete Richtung näher besprechen, sei eingeschaltet, daß bald nach ihm die qualitative Seite Verbreitung und Ausbau erfahren hat. So konnten an dieser Stelle die Zusammenstellungen von Pozzi-Escot²⁰, C. G. Hinrichs²¹, F. Emich²², J. Donau²³, É. M. Chamot²⁴ erwähnt werden. Dabei sind die Werke botanischer und mineralo-

¹⁵ Z f Krystallogr **1**, 43, 97 (1877), **4**, 609, (1880), **5**, 472 (1881), **6**, 46, 580, **8**, 433, **10**, 1 u v a, namentlich das „Krystallisationsmikroskop“ desselben Verfassers (Braunschweig 1910), vgl. ferner W. Ostwald, Z physik Ch **18**, (1895) 691, K. Schaum, Sitz-Ber der Ges z Bef d ges Naturw **5**, 9 (Marburg 1898) u. D. Vorländer, B **40** (1907) 1429.

¹⁶ Sitz-Ber der Bayr Akademie 1884, 690 (B **18**, 3 (1885) 238) 1883, 436 (B **17**, 3 (1884) 182).

¹⁷ Vieweg, Braunschweig.

¹⁸ Reactions microchimiques a cristaux. Bruxelles 1886.

¹⁹ Es sind dies namentlich eine größere Abhandlung in der Zeitschrift anal. Chemie (Bd 30, S 125), ferner die beiden Auflagen der „Anleitung zur mikrochem. Analyse“ (anorg. Stoffe, Hamburg und Leipzig 1894 und 1899), die „Anleitung zur mikrochem. Analyse organ. Stoffe“ (daselbst, 1895—1897), die „Mikrochemische Technik“ (daselbst, 1900), das Werk „Mikroskopisches Gefüge der Metalle und Legierungen“, ferner eine Reihe von kürzeren Abhandlungen. Die späteren Auflagen der Werke von H. Behrens gab sein Schüler und Nachfolger in Delft P. D. C. Kley heraus.

²⁰ Analyse microchimique et spectroscopique, Paris 1899.

²¹ First Course in Microchemical Analysis, New York 1904.

²² Dieses Lehrbuch, 1. Auflage 1911.

²³ Arbeitsmethoden der Mikrochemie, Stuttgart 1913.

²⁴ Elementary Chemical Microscopy, New York 1914, 1921.

gischer Richtung²⁵, aus denen der Mikroanalytiker gleichfalls viel Belehrung und Anregung schöpfen kann, nur unvollständig berücksichtigt

In bezug auf die „Erkennungsformen“, d. h. auf jene Stoffe, die bei den mikrochemischen Reaktionen zur Wahrnehmung gelangen, stellt Behrens das Prinzip auf, es müsse ihrem chemischen Verhalten die erste Rolle zugesprochen werden, der Form die zweite und den optischen Eigenschaften die dritte²⁶. Dabei sollen vor allem solche Verbindungen ausgewählt werden, die ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und ein möglichst großes Molekularvolumen besitzen. Auf dieser Grundlage trachtet Behrens dreierlei zu erreichen: den geringsten Aufwand an Substanz und Zeit und die größtmögliche Sicherheit in den Resultaten.

Wir dürfen hinzufügen, daß die Erkennungsformen möglichst charakteristische Krystalle bilden sollen und solche, deren Formen nicht allzusehr vom Milieu und den sonstigen Entstehungsbedingungen abhängen.

a) Was zunächst die Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktionen anlangt, ist sie häufig größer als dies vom Analytiker gewünscht wird. Oft genügen Tausendstel, oft Millionstel eines Milligramms. Auf den Nachweis von so kleinen Stoffmengen für sich allein wird der Analytiker, worauf namentlich N. Schoorl²⁷ aufmerksam gemacht hat, selten angewiesen sein. Wohl aber kann ein solcher Nachweis dann Interesse beanspruchen, wenn zugleich große Mengen anderer Substanzen zugegen sind. Es ist daraus ersichtlich, daß neben der Empfindlichkeit noch eine andere Größe sehr in Betracht kommt, die Zahl nämlich, welche angibt, neben wieviel Teilen einer „Verunreinigung“ ein Teil der zu suchenden Substanz aufgefunden werden kann. Schoorl hat diese Zahl das „Grenzverhältnis“ genannt.

b) Als zweite Forderung stellt Behrens „ein Minimum von Zeit“ hin. Man soll Reaktionen von tragem Verlauf ausschließen, ebenso solche, die längere Vorbereitungen erfordern. Natürlich darf man bei diesem Bestreben nicht mit dem nächsten Punkt in Widerspruch geraten.

c) Endlich wird als Vorzug der mikrochemischen Methoden ihre Zuverlässigkeit hervorgehoben — ein Verlangen, das zwar selbstverständlich ist, aber doch nicht nachdrücklich genug gestellt werden kann. Auf die Zuverlässigkeit der Mikroreaktion hat namentlich auch wieder Schoorl hingewiesen. Wir wollen

²⁵ Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913. Tunmann, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913. Rosenbusch-Wulfig, Mikroskop. Physiographie d. petrograph. wichtigen Mineralien.

²⁶ Anleitung (2. Aufl.) S. 4 ff.

²⁷ Schoorls B.

einschalten, daß die Einführung der qualitativen Mikromethoden unter allen Umständen eine Vermehrung der analytisch brauchbaren Kennzeichen bedeutet, da zu den in der Makroanalyse gebräuchlichen Merkmalen eines Stoffes — Färbungen und Niederschläge — eben die optischen und krystallographischen Eigenschaften der Erkennungsformen hinzukommen. Andererseits soll zugegeben werden, daß beim mikrochemischen Arbeiten Erfahrung und Veranlagung eine gewisse Rolle spielen, z. B. hat Behrens bei seiner enormen Übung gewiß manches leicht und sicher ausgeführt und im mikroskopischen Bild manches spielend unterschieden, was anderen nicht immer gelingt.

Man kann das Behrenssche System das der Krystallfällungen nennen, seine Berechtigung ist unbestreitbar, da ja (in der leblosen Welt) der Krystall als das Individuum im besten Sinne des Wortes eine Summe von Eigenschaften in sich vereinigt, die zur Kennzeichnung einzelner Stoffe hervorragend berufen erscheinen.

Behrens hat seine Methoden auch zu Trennungen verwendet, die freilich für den Fall noch nicht möglich sind, daß ein unbekanntes Gemisch vorliegt, in dem alle wichtigen Elemente vertreten sein können. Schoorl wendet deshalb die mikrochemische Analyse nur zur Trennung innerhalb einer Gruppe und zur Identifizierung des einzelnen Ions an, d. h. er vereinnahmt sie mit dem gebräuchlichen Verfahren.

Man kann noch einen Schritt weitergehen und sich überhaupt zunächst bemühen, die Makromethoden der analytischen Chemie auf möglichst kleine Stoffmengen zu übertragen. Ist das einzelne Element auf diese Weise in eine reine „Erkennungsform“ übergeführt, so kann es als Krystallfällung noch weiter sicher identifiziert werden. Eine solche Kombination der Methoden gestattet ein exaktes Trennen, verhindert die Möglichkeit einer gegenseitigen, störenden Beeinflussung der Bestandteile und stellt infolgedessen an die Erfahrung des Analytikers die geringsten Anforderungen.

Durch das vorliegende Werkchen soll nicht etwa einer ausschließlichen Anwendung der Mikromethoden das Wort geredet werden. Mikro- und Makroarbeit sollen sich vielmehr ergänzen und gegenseitig unterstützen, jede Methode soll dort benutzt werden, wo sie besonders am Platz ist. — Wenn z. B. im Gang der qualitativen Analyse die Substanzmengen kleiner und kleiner werden und nicht sehr große Mengen an Ausgangsmaterial zur Verfügung standen, bleibt eben gar nichts anderes übrig, als zu den Mikromethoden Zuflucht zu nehmen, wenn überhaupt weitere Resultate gefunden werden sollen.

In der besprochenen Richtung wird dem Lernenden namentlich W. Bottgers „Qualitative Analyse“²⁸ gute Dienste leisten,

²⁸ Leipzig 1925 (4–7 Aufl.)

ein Buch, in welchem den Mikromethoden in etwa dem Umfang Rechnung getragen wird, wie man dies heute vom Durchschnittsanalytiker verlangen soll

§ 2. Übersicht über die Methoden der qualitativen Mikroanalyse; einige einfache Beispiele.

1 Krystallfällungen nach H Behrens Eine Reihe von Erkennungsformen kann — zumal aus reinen Lösungen — erhalten werden, wenn man in den auf dem Objektträger befindlichen Tropfen ein Kornchen Reagens bringt Indem von diesem Kornchen eine konzentrierte Lösung in die Lösung des fraglichen Stoffes eindringt, entstehen die charakteristischen Erkennungsformen oft in relativ großen Krystallen Als einschlägigen Versuch empfehlen wir das Einlegen eines höchstens hirsekorngroßen Stückchen Kalumbichromat in eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von Silbernitrat Betrachtet man den flachen Tropfen bei schwacher, z B funfzigfacher Vergrößerung oder im Projektionsbild, so ist die Bildung der Silberbichromatkrystalle sehr schön zu sehen Vgl § 41

Das Verfahren zeichnet sich durch Einfachheit und Bequemlichkeit aus Natürlich können mit der gebildeten Erkennungsform (hier des Silbers und des Chroms) weitere Versuche angestellt werden, die deren Identität bestätigen man kann das Verhalten im polarisierten Licht prüfen und dadurch einen schwachen Pleochroismus feststellen, man kann die Winkel messen, welche Krystallkanten miteinander einschließen und kann die Auslöschungsrichtungen ermitteln eine weitere Prüfung ist möglich, indem man, etwa nach dem Absaugen der Lösung geeignete Reagenzien zusetzt usw

Auch Trennungen sind auf solche Weise ausführbar, wie folgendes Beispiel zeigt²⁹

In einem Porzellanschälchen (Tiegel von $\frac{1}{8}$ —1 cm³ Inhalt) löst man annähernd gleiche Mengen von Aluminium- Calcium- und Magnesiumchlorid in einem Tropfen verdünnter Salzsäure, bringt von dieser Lösung ein kleines Tropfchen, das etwa 0,01 mg von jedem Ion enthalten mag auf den Objektträger und dampft zunächst ab, um eine Vorstellung über die vorhandene Salzmenge zu gewinnen Der Rückstand wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt Man trennt Niederschlag und Lösung z B durch Abschleppen (§ 13) und bringt letztere auf einen anderen Objektträger Zur Überführung dient eine Glascapillare Man dampft die Lösung neuerdings ab, um den Ammoniaküberschuß zu entfernen, und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure worauf sich Gipskrystalle bilden Nach fünf Minuten zieht man die Lösung von ihnen ab und versetzt sie mit Ammoniak und Natriumphosphat es entstehen die charakteristischen Krystalle von Magnesiumammoniumphosphat Den Niederschlag (von Aluminiumhydroxid), der sich am ersten Objektträger befindet, löst man in wenig Salzsäure und konzentriert die Lösung auf ein kleines Tropfchen, um den Überschuß an Salzsäure zu vertreiben Hierauf setzt man wenig Wasser und etwas Cäsiumhydrosulfatlösung hinzu Es fällt Cäsiumalaun als Pulver und in Form von Dendriten aus, man krystallisiert um, indem man, wenn nötig, etwas Wasser zufügt

²⁹ Behrens-Kley, M A S 15

und so weit erwärmt, daß sich nur ein Teil des Alauns auflöst. Beim darauffolgenden Stehen und Abkühlen wird sich eine schöne Krystallisation von Caesiumalaun bilden —

Von den Krystallfällungen machen auch die mineralogische und die botanische Mikrochemie weitgehende Anwendung

2 In vielen Fällen leisten Sublimationsversuche gute Dienste, man sublimiert entweder von Objektträger zu Objektträger oder in besonderen Gefäßen

3 Niederschläge und Färbungen werden in ähnlicher Art wie bei der Makroanalyse verwendet, für die Behandlung der ersteren kennen wir zahlreiche Abscheidungsmethoden, wobei namentlich Filter und Zentrifuge zur Anwendung gelangen. Sorgt man für richtige Dosierung, so kann grundsätzlich jede Makromethode zu einem Mikroverfahren umgestaltet werden. Schwache Färbungen sind natürlich in entsprechend dicker Schichte zu beobachten

4 Viele Niederschläge und Färbungen lassen sich bequem in kleiner Menge beobachten, wenn man sie auf Gespinnstfasern fixiert, Beispiele sind u. a. Lackmusseide und Sulfidfaden

5 Besonderes Interesse beanspruchen neuestens die „spezifischen“ und die „Spezialreaktionen“. Diese kommen nur einem Element zu, jene einer Gruppe von Elementen, die im periodischen System meist beisammen stehen³⁰. Wenn man Spezialreaktionen für alle Elemente kennen würde, so könnte jenes Ideal erreicht werden, das den Mikroanalytikern schon lange vorschwebt³¹, daß man eine Reihe von Tropfen auf einen langen Objektträger brächte und nun der Reihe nach auf die einzelnen Ionen prüfte, ohne eine Trennung ausführen zu müssen

Aus dem Gesagten ersehen wir, daß die Mannigfaltigkeit der qualitativen Methoden eine nicht unerhebliche ist. Wer sich mit ihnen beschäftigt, wird bald ein Gefühl dafür bekommen, welcher Weg in einem gegebenen Fall der beste, d. h. der einwandfreieste und der ökonomischste ist. Behrens hat seine Versuche (einschließlich Trennungen) vorwiegend auf dem Objektträger ausgeführt, es hat sich aber später herausgestellt³², daß man mit verschiedenen anderen Behelfen oft bequemer, sauberer und sicherer arbeitet —

Bisher war vorwiegend von den mikroanalytischen Verfahren die Rede, es ist aber selbstverständlich, daß auch alle anderen Methoden des Chemikers unserer Arbeitsrichtung angepaßt werden können, namentlich hat das präparative Arbeiten mit dem analytischen Hand in Hand zu gehen. Wir glauben deshalb am besten zu tun, wenn wir im folgenden zeigen, wie alle für den Chemiker wichtigen Manipulationen mit kleinen und kleinsten Substanzmengen ausgeführt werden können. Den Anfang sollen Bemerkungen über das Mikroskop, als dem für die qualitative Mikroanalyse wichtigsten Instrument, bilden

³⁰ Fr. Feigl, Chem.-Ztg., 47 (1923) 322

³¹ Schoorls B. 4

³² Schoorls B. 5, Praktikum

§ 3. Einige Bemerkungen über Lupe und Mikroskop.

Ein gutes Mikroskop ist für die qualitative Mikroanalyse unbedingt notwendig, eine Lupe und ein binokulares Instrument sind sehr wünschenswert.

I Wenn auch Einrichtung und Gebrauch des „zusammengesetzten“ Mikroskops als bekannt vorausgesetzt werden, so halten wir doch einige Bemerkungen für angebracht, die hauptsächlich für diejenigen bestimmt sind, der sich bisher nur gelegentlich mit der Anwendung des Mikroskops beschäftigt hat. Die folgende Darstellung, die zum großen Teil der Druckschrift „Mikro 400“ von Carl Zeiss, Jena entnommen ist, setzt ein ziemlich vollständig ausgestattetes Instrument voraus. Inwieweit man bei den relativ bescheidenen Anforderungen, die der Chemiker in den meisten Fällen an sein Mikroskop stellt, mit einfacheren Mitteln auskommen kann, ist aus den späteren Absätzen ersichtlich.

„Das Mikroskop besteht aus dem Stativ mit Beleuchtungsapparat, Tisch und Tubus (Beobachtungsrohr), der Objektivwechselvorrichtung und den optischen Teilen, Kondensor, Objektiven und Okularen. Das umstehende Bild (Abb. 1) des Strahlenganges im Mikroskop gibt einen Überblick über das Instrument. Es zeigt zunächst am Unterteil des Stativs den Abbeschen Beleuchtungsapparat mit dem gewöhnlichen zweilinsigen Kondensor nach Ap. 1,2. Nach Ausklappen des Diaphragmentragers ist der Kondensor aus der Schiebuhse des Beleuchtungsapparates herauszunehmen und je nach Umständen durch die Zylinderblende oder eine andere für die Beleuchtung des Präparates in Betracht kommende Vorrichtung zu ersetzen, z. B. durch einen ausklappbaren Kondensor, einen Dunkelfeldkondensor oder einen Spektralbeleuchtungsapparat. Es ist nicht unbedingt nötig, den Abbeschen Beleuchtungsapparat zu wählen, vielfach genügt schon ein vereinfachter Beleuchtungsapparat.“

Der Strahlengang I zeigt die Beleuchtung für die Abbildung eines Objektpunktes, und zwar des in der Mitte des Sehfeldes liegenden Punktes. Zwischen Spiegel und Kondensor ist ein paralleler Beleuchtungsbüschel gezeichnet, doch können die beleuchtenden Strahlen auch andere Richtungen haben, soweit die Lage und Größe der Lichtquelle dies zulässt. Es ist nicht stets erforderlich, daß der Kondensor ein scharfes Bild der Lichtquelle im Objekt entwirft, ja es ist manchmal, wenn die Lichtquelle eigentümliche Strukturen aufweist, nicht einmal zulässig. Der Abstand des Punktes, in welchem sich die aus dem Kondensor austretenden Strahlen vereinigen von der Kondensoroberfläche ist die Schnittweite des Kondensors. Sie ist für die zu benutzenden Objektträger maßgebend, sobald es darauf ankommt, wie z. B. bei der Dunkelfeldbeleuchtung, die größtmögliche Helligkeit in der Objektebene zu erhalten. Der Anschlag für die Einstellung des Kondensors in der Höhe wird deshalb so abgestimmt, daß die Oberfläche des Kondensors dicht (0,1 mm) unter der Oberfläche des Tisches liegt.

Im Strahlengang II sind die Strahlenrichtungen gezeichnet, welche sich nach der Umlenkung am Spiegel in der Mitte der Irisblende schneiden und nach dem Durchgang durch den Kondensor parallel werden. Die gezeichneten Strahlen verlaufen gerade am Rande des Sehfeldes, sie sind die Hauptstrahlen der von den Randpunkten des objektiven Sehfeldes ausgehenden Strahlenbuschel der Art I. Die Öffnung der Irisblende wirkt wie eine in sehr großer Entfernung liegende Lichtquelle.

Die zu beobachtenden Gegenstände werden in der Regel auf dünne Glasplatten, Objektträger, gebracht, die man auf den Tisch des Mikroskops legt. Die gebräuchlichen Formate hierfür sind das englische (76 mm × 26 mm)

und das Griesener (48 mm 28 mm) Die Stärke der Objektträger schwankt zwischen 0,9 und 2 mm, sie muß sich gegebenenfalls nach der Schnittweite der Kondensoren richten Die Objekte werden auf den Objektträgern zweckmäßig in geeignete Einschlußmittel eingebettet und durch aufgelegte Deckglaser, sehr dünne Glasplättchen von etwa 0,1—0,2 mm Stärke, die, vier-

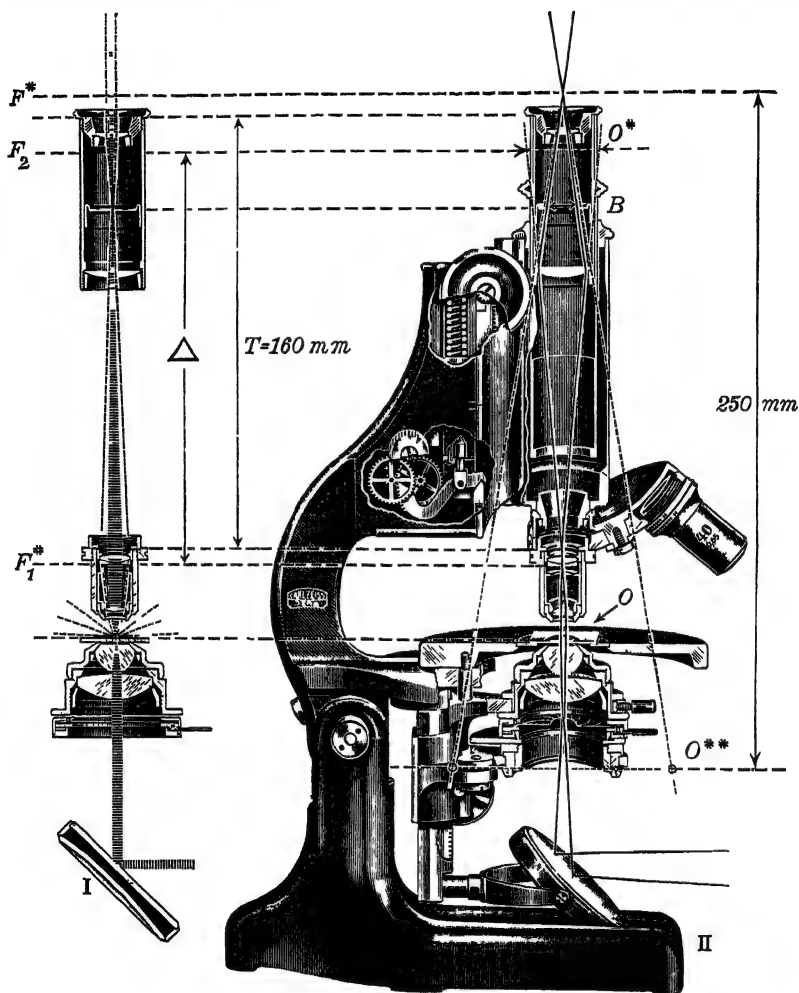


Abb 1 Strahlengang im Mikroskop

eckig oder rund, meist eine Seitenlänge bzw einen Durchmesser von 18 oder 21 mm aufweisen, geschützt Die Deckglasdicke hängt gegebenenfalls von den zu verwendenden Objektiven ab

Das abbildende System des Mikroskops besteht aus zwei Hauptsystemen, dem Objektiv und dem Okular Dem Objekte zunächst ist das

Objektiv In dem Schema des Strahlenganges der Abbildung 1 ist das Achromat-Objektiv 10, num Ap 0,3 dargestellt. Der Abstand zwischen der Vorderfläche der unteren Linse und der Oberfläche des Deckglases heißt der freie Objekt- oder Arbeitsabstand. Angaben darüber setzen eine Deckglassdicke von 0,17 mm voraus. Das achromatische Objektiv 10 besteht aus 2 zweiteiligen Einzelsystemen und der Fronthlinse. Der untere oder vordere Brennpunkt des Systems liegt dicht über dem Objekte. Der obere oder hintere Brennpunkt fällt in die obere Doppellinse des Systems, die Brennebene ist durch den Strich F_1^* gekennzeichnet.

Das Huygenssche Okular $5 \times (2)$ besteht aus 2 unachromatischen Einzellinsen. Der vordere Brennpunkt dieses Okulares liegt zwischen den Linsen in der Ebene F_2 . Die untere Linse heißt die Kollektivlinse, die obere die Augenlinse. Das vom Objektiv allein entworfene Bild O^* des Objektes O wurde in der Ebene F_2 entstehen, wenn nicht die Kollektivlinse dazwischen läge. Das vom Objektiv und der Kollektivlinse entworfene Bild O_1 liegt tiefer, nämlich in der Blendenebene B des Okulars. Dieses Bild O_1 wird nun durch die Augenlinse des Okulars vom Beobachter betrachtet. Die Blendenebene B liegt in der vorderen Brennebene der Augenlinse, weil man als Regel annimmt, daß das Auge des Beobachters während der Beobachtung auf Unendlich akkommodiert oder korrigiert ist. Die durch die einzelnen Punkte des reellen Bildes O_1 gehenden Strahlen (Strahlengang Schema I) werden oberhalb des Okulares parallel, sie kommen daher für das Auge scheinbar von den einzelnen Punkten eines unterhalb des Mikroskopes in unendlicher Entfernung liegenden Bildes, des virtuellen vom ganzen Mikroskop entworfene Bildes des Objektes.

Die beiden im Strahlengang II gezeichneten Hauptstrahlen der Randpunkte des Gesichtsfeldes verlaufen vor dem Objektiv zunächst parallel, schneiden sich deshalb in dem hinteren Brennpunkt des Objektives in der Ebene F_1^* und treffen nach dem Durchgang durch das Kollektiv auf den Rand der Okularblende, die Okularblende wirkt als Sehfeldblende. Nach dem Durchgang durch die Augenlinse schneiden sich diese Strahlen in der hinteren Brennebene des ganzen Mikroskopes F^* und bestimmen den Winkel, unter dem das vom Mikroskop entworfene Bild dem Beobachter erscheint. Dabei kann das Bild für ein auf Unendlich akkommodiertes Auge im Unendlichen oder für ein anders eingestelltes Auge in irgendeinem endlichen Abstande von F^* liegen.

Die lineare Größe dieses Bildes ändert sich genau proportional seinen Abständen von F^* , so daß der Winkel unter dem es erscheint, oder seine scheinbare oder angular Größe un geändert bleibt und damit die Größe des Netzhautbildes des Beobachters. Da jedoch die Bemessung der Vergrößerung nach dem Sehinkel unpraktisch erscheint, so denkt man sich das Bild in die Entfernung verlegt in welche ein Normal-sichtiger das Objekt selbst zur genauen Beobachtung bringen würde, nämlich in die normale Sehweite $s = 250$ mm. Die Vergrößerung ist dann das Verhältnis dieses gedachten Bildes zum Objekt selbst. Im Schema II ist dieses in der Entfernung der konventionellen Sehweite gedachte Bild mit O^{**} bezeichnet, es ist nicht das Bild selbst.

Im Schema I ist das vom Achsenpunkt des Objektes ausgehende, zunächst divergente Buschel berücksichtigt, die von den anderen Punkten des Sehfeldes ausgehenden Buschel wurden in ähnlicher Weise einzuzichnen. Sein Verfolgt man den Verlauf der Strahlen genauer, so erkennt man, daß die Begrenzung der Buschel durch die Fassung der oberen Linse des Objektives bestimmt wird, da sie in ihrer ganzen Öffnung von Strahlen durchsetzt wird. Sie bestimmt daher in diesem Falle den Öffnungswinkel der vom Objekt ausgehenden und durch das Objektiv hindurchtretenden Strahlenbuschel und heißt die Aperturblende. Der so bestimmte Öffnungswinkel ist zwar nicht selbst ein Maß für die Leistungsfähigkeit der Objektive, wohl aber folgt aus der Theorie der mikroskopischen Bild-

erzeugung nach Abbe, daß der Sinus des halben Öffnungswinkels, bei Immersionssystemen mit dem Brechungsindex n der Immersion multipliziert, die maßgebende Größe ist. Abbe nannte sie die numerische Apertur (num Ap) $n \sin \varphi = a$

Für alle wesentlichen Leistungen des Objektives ist seine numerische Apertur maßgebend (Abbes gesammelte Abhandlungen I, 267, 354, 365, 366, Jena 1904 und Czapski-Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, 3. Auflage, 480 ff. Leipzig 1924). Die Helligkeit der Bilder ist bei gegebener Vergrößerung und unter sonst gleichen Umständen proportional dem Quadrat der numerischen Apertur, das Auflösungsvermögen ist ihr direkt proportional, das Tiefenunterscheidungsvermögen (Fokustiefe) ist für dasselbe Objektmedium der trigonometrischen Kotangente des halben Öffnungswinkels proportional.

Durch den Betrag der numerischen Apertur sind ferner die Grenzen der erforderlichen oder nutzbaren Vergrößerung des Mikroskopes bestimmt. Das ist die Vergrößerung, welche das Instrument mindestens gewahren muß, damit ein Beobachter von normaler Sehschärfe noch alles wahrnimmt, was das Mikroskop vermöge seiner Apertur abbildet, und welche nicht überschritten werden kann, ohne daß stets im Bilde vorhandene, dem Objekt fremde, rein optische Beugungs- und Interferenzerscheinungen störend hervortreten. Die untere Grenze ist in runder Zahl $N = 500 \cdot a$, die obere $N = 1000 \cdot a$, wenn a die numerische Apertur des Systems ist.

Die die Aperturblende durchsetzenden, alsdann konvergenten Strahlenbuschel zielen vor dem Okular, wie schon erwähnt, nach den Punkten des Bildes O^* hin, werden aber durch die Kollektivlinse des Okulars abgelenkt, und ihre Spitzen erzeugen in der Sehfeldblende B das Bild O_1 .

Strahlengang II zeigt, daß sich die Hauptstrahlen aller von den einzelnen Objektpunkten ausgehenden Buschel über dem Mikroskop in seinem hinteren Brennpunkte in der Ebene F^* schneiden. Dort kommt auch in unserem Schema das Bild der Aperturblende des Objektives, das durch das Okular entworfen wird, zustande. Es ist als heller Kreis über dem Okular zu beobachten und wird als Ramsdenscher Kreis oder nach Abbe als die Austrittspupille des Mikroskopes bezeichnet. Alle vom Mikroskopbild herkommenden Strahlenbuschel haben diesen Kreis als gemeinsame Basis. Wenn also die Pupille des Beobachters in diese Ebene zu liegen kommt und der Kreis nicht größer als die Augenpupille ist, so müssen alle von dem Mikroskopbild herkommenden Strahlen vom Auge aufgenommen werden.

Die Objektive tragen an ihrem oberen Ende meist das weite englische Gewinde (society-screw) von ungefähr 20 mm äußerem Durchmesser. Damit werden sie an dem unteren Ende des Tubus entweder unmittelbar oder mit Hilfe einer Wechselvorrichtung von $z \cdot B$ 15 mm Länge (Revolver, Schlittenwechsler) oder endlich mit einem Zwischenstück von gleicher Länge eingeschraubt. Die Entfernung des oberen Tubusrandes bis zu der Anschraubfläche des Objektives, also einschließlich Wechselvorrichtung oder Zwischenstück, nennt man die mechanische Tubuslänge T . Sie beträgt $z \cdot B$ bei den Zeiss'schen Instrumenten 160 mm, soweit nichts anderes vorgeschrieben wird. „Im Zweifelsfalle ist die Tubuslänge mit einem Maßstabe nachzumessen.“

Die Okulare werden von oben in den Tubus eingehängt und sind daher ohne weiteres leicht auswechselbar, während die Objektive in der Regel mit den schon genannten Wechselvorrichtungen gebraucht werden, damit das jedesmalige An- und Abschrauben der Objektive vermieden wird.

Besonders wichtig für das Beobachtungsrohr sind die Einstellvorrichtungen. Die besseren Stativ für einäugige Beobachtungen besitzen grobe Verstellung und feine Verstellung. Die grobe Verstellung ist eine Zahn- und Triebbewegung, bei der die schrag geschnittene Zahnstange und der Trieb so genau ausgeführt werden, daß bei gutem ineinanderpassen der beiden Teile jeder tote Gang vermieden wird und

noch Objektive von mittlerer Vergrößerung ohne Benutzung der feinen Verstellung einwandfrei eingestellt werden können“

Die feine Verstellung (Mikrometerbewegung) ermöglicht eine äußerst exakte Hoher- oder Tieferstellung des Tubus, sie ist unentbehrlich, wenn man mit starken Objektiven arbeiten will

2 Der Mikroanalytiker benötigt vor allem schwache und mittlere Vergrößerungen, bei ersteren ist ein möglichst großer Objektabstand erwünscht. Man wird danach z. B. mit den Objektiven A und D von Zeiss in Jena (neue Bezeichnung „8“ und „40“) oder 3 und 6 von Reichert in Wien in Verbindung mit den Huygens-Okularen 2 und 4 (neue Bezeichnung „5×“ und „10×“) auskommen. Damit stehen bei 160 mm Tubuslänge die Vergrößerungen (von rund) 50, 100, 200 und 400 (bzw. 300) zur Verfügung³³. Das eine Okular soll mit einem (herausnehmbaren) Mikrometerplättchen versehen sein, beim zweiten Okular ist ein Fadenkreuz erwünscht. Das Mikroskop soll eine Polarisations-einrichtung (§ 7) besitzen. Sehr wünschenswert sind noch ein stärkeres Okular, ferner ein ganz schwaches und ein starkes Objektiv, ebenso der drehbare Objektisch. Ein ausschaltbarer Kondensor und eine Irisblende vervollständigen die notwendige Ausstattung³⁴.

Den erwähnten Anforderungen wird in den „kleinen mineralogischen“ Stativen leidlich Rechnung getragen³⁵. Wo die Mittel halbwegs reichen, ist die Anschaffung eines größeren Stativs sehr wünschenswert, insbesondere, weil dann auch alle späteren Nachschaffungen ohne weiteres dazu passen. Ein solches Stativ hat selbstverständlich grobe und feine Einstellung und vor allem einen vollkommenen Abbeschen Beleuchtungsapparat, es gestattet damit die Anwendung der stärkeren Systeme die z. B. auch bei ultramikroskopischen Untersuchungen erwünscht sind. Ferner sind die größeren Stative für Mikroprojektion und Photographie geeignet. Die Anschaffung eines Objektrevolvers ist aus Gründen der Zeitersparnis sehr wünschenswert. Auch Objektzangen sind recht bequem. Es ist davon abzuraten, daß gerade beim Mikroskop allzu weitgehende Sparsamkeit walten gelassen werde, u. a. sei vor Firmen minderen Ranges gewarnt.

Daß das Mikroskop vor den sauren Dämpfen des Laboratoriums geschützt, und überhaupt mit größter Sorgfalt behandelt werden muß, versteht sich. Am gefährlichsten sind bekanntlich Fluorwasserstoffdämpfe, da sie die Linsen unbrauchbar machen. Bei Präparaten, die derlei Dämpfe entwickeln, wird empfohlen, die (dem Präparat zugekehrte) Frontlinse zu schützen, indem man mittels eines Tropfens Wasser oder Glycerin ein Deckglaschen an sie anlegt. Das stärkere System wird bei solchen Versuchen am besten ganz entfernt und in Sicherheit gebracht.

Die Objektive in sog. „Fullfassung“ dürfen nicht auseinander genommen werden.

³³ N. Schoorl (Privatmitteilung) bevorzugt besonders die Objektive 2 und 4^c von Reichert in Verbindung mit dem Okular 4 oder 5.

³⁴ Vgl. etwa A. Zimmermann, Mikroskop, Leipzig und Wien 1895, W. Scheffer, Wirkungsweise und Gebrauch des Mikroskops, Leipzig und Berlin 1911, F. Rinne, Krystallogr., Formenlehre usw., Leipzig 1922, A. Kohler, Das Mikroskop und seine Anwendung, Wien und Berlin 1923. Eventuell ist ein gutes Lehrbuch der Physik zu Rate zu ziehen.

³⁵ Diese Stative haben in der Regel keine feine Einstellung, was beim Arbeiten mit der starken Vergrößerung unbequem ist und die Anwendung sehr starker Systeme natürlich ausschließt.

Die Reinigung hat sich auf die Unterseite der Frontlinse und die Oberseite der Hinterlinse zu beschränken. Die Reinigung geschieht durch sorgfältiges Abwischen mit sauberer alter Leinwand, evtl gut gewaschenem Rehleder. Führt die trockene Reinigung nicht zum Ziel, so kann das Lappchen mit Wasser, evtl Weingeist angefeuchtet werden. Bei den stärkeren Systemen liegt die Frontlinse meist ziemlich tief in der Fassung. Dann darf man nicht versuchen, zum Reinigen ein Tuch mit einer Pinzette oder einem Draht einzuführen, weil dadurch die Hinterlinse gefährdet wird. Man darf dazu nur ein stumpfes Stäbchen aus weichem Holz benutzen oder die Linse mit einem ganz reinen, weichen Haarpinsel reinigen. Bei sorgsamer Behandlung des Mikroskops — Instrument unter der Glocke aufbewahren, Instrument nicht ohne Okular stehen lassen, wenn Objektive angeschraubt sind³⁶ — ist das Reinigen der Hinterlinse übrigens nur sehr selten und erst nach langem Gebrauch nötig.

Führt die Reinigung der Vorder- und Hinterfläche nicht zum Ziel, so muß das System an die Werkstätte zurückgesandt werden, weil nur dort die dazu erforderlichen Einrichtungen und Hilfskräfte vorhanden sind.

3 Als Lupe kann notigenfalls eine einfache Taschenlupe dienen, besser ist eine Bruckesche mit 5—10facher Vergrößerung. Pregl³⁶ empfiehlt die nach Art eines Monokels einklemmbare Uhrmacherlupe, welche zumal dem Fernsichtigen gute Dienste leisten wird. — Über die Fernrohrlupe s. § 22.

4 Die Anschaffung eines binokularen Mikroskops, das nach dem Greenoughschen Prinzip konstruiert ist, d. h. aus zwei unter einem spitzen Winkel gegeneinander geneigten Tuben besteht, ist sehr wünschenswert. Das aufrechte, plastische Bild erleichtert viele Arbeiten außerordentlich. Man kommt mit einem Objektiv- und evtl. zwei Okularpaaren aus und begnügt sich mit den Vergrößerungen zwischen 20- und 50fach. Neuestens werden „Stereoaufsätze“ für das gewöhnliche Mikroskop gebaut, die auch ein plastisches Bild liefern³⁷. Einen Vorteil bieten sie aber wohl nur bei den stärkeren Vergrößerungen, die bei Präparierarbeiten ohnedies kaum in Betracht kommen. Angenehm ist es, wenn man den Stereoaufsatz für sich allein als stark vergrößernde binokulare Lupe benutzen kann.

5 Sehr wichtig ist bei jedem Vergrößerungsinstrument die richtige Wahl der Beleuchtung, die der Natur des Objekts angepaßt sein muß.

Bei Tag benutzt man einen hellen Fensterplatz, als künstliche Lichtquelle dient entweder eine Tischlampe oder Bogenlicht.

Beim Mikroskop wird in der Regel im „durchfallenden“ Licht beobachtet, zu diesem Zweck wird der Planspiegel so gestellt, daß das Licht einer weißen Wolke (Wand) oder Himmelslicht möglichst voll auf den Kondensor fällt. [Bei künstlichem Licht (unter Umständen genügt eine Kerzenflamme¹) kann eine „Schusterkugel“ oder ein mit Wasser gefüllter Rundkolben von etwa 2 Liter Inhalt zwischen Lichtquelle und Mikroskopspiegel gebracht werden.] Das Objekt befindet sich auf einem Objektträger, je nach der Natur

³⁶ Pregl, O. M. 15

³⁷ Vgl. E. Remenovskij, Osterr. Ch.-Z. 26, 131 (1923)

des Objekts wird es entweder frei oder eingebettet in einer passenden Flüssigkeit untersucht. Bei den starken Vergrößerungen ist stets ein Deckglas aufzulegen, damit eine Berührung des Objektivs mit dem Objekt vermieden und ein möglichst klares Bild erzielt werde. Bei den schwachen Vergrößerungen ist das Deckglas meist entbehrlich. Die Einstellung geschieht bei den starken Systemen vorsichtshalber am besten so, daß man den Tubus mittels der groben Einstellung oder aus freier Hand bis fast zur Berührung mit dem Deckglas senkt und dann mittels der Einstellschraube so lange hebt, bis das Bild möglichst deutlich ist.

Sollen Konturen, feine Linien, Zeichnungen wahrgenommen werden, so versucht man durch Veränderung der Blendenöffnung die größte Deutlichkeit zu erzielen. Oft ist schiefes Licht vorteilhaft. Größere Stative gestatten zu diesem Zwecke eine Horizontalverschiebung der Irisblende, bei kleinen Stativen hilft man sich durch Verstellung des Beleuchtungsspiegels u. dgl. — Farbige Objekte werden in der Regel mit großer Blendenöffnung und stets mit eingeschaltetem Kondensor betrachtet.

Benötigt man kräftiges „auffallendes“ Licht, so ist unter Umständen eine Mikrobogenlampe mit zwischengeschalteter Sammellinse empfehlenswert.

Der Wechsel zwischen durch- und auffallendem Licht wird erreicht, indem man die eine Hand einmal vor den Beleuchtungsspiegel, einmal zwischen Objekt und Lichtquelle hält. Man soll sich angewöhnen, alle Objekte, die bei schwachen Vergrößerungen betrachtet werden, in solcher Weise zu prüfen.

Oft kann ein passend gewählter Hintergrund, schwarzes oder weißes Papier, das man unter den Objektträger legt, die Beobachtung erleichtern. Bei starken Vergrößerungen kommt auffallendes Licht für unsere Zwecke nicht zur Anwendung, hierzu sind besondere Vorrichtungen (Vertikalilluminator) notwendig.

6. Bei der Prüfung des Mikroskops in bezug auf Optik und Mechanik wird man am besten einen erfahrenen Mikroskopiker zu Rate ziehen. Will man sie selbst vornehmen, so kann das Auflösungsvermögen des schwachen Systems mittels der Schuppen des Kohlweisslings, das des starken mittels *Pleurosigma angulatum* untersucht werden.³⁸

§ 4. Das Auslesen von Pulvern unterm Mikroskop.

Die Probe wird auf einen Objektträger gebracht und daselbst mittels der sauberen Präpariernadel in dünner Schicht ausgebreitet. Der Objektträger wird unter das binokulare Mikroskop gelegt, auf dessen Objekttisch sich je nach Bedarf etwas mattes dunkles oder helles Papier befindet, falls das Instrument nicht mit den entsprechenden Hintergrundscheiben ausgestattet ist. Die linke Hand faßt den Objektträger zwischen Zeigefinger und Daumen, indem man das Präparat entsprechend bewegt, wird man die

³⁸ Vgl. z. B. Hager-Tobler, Mikroskop, Berlin 1925.

einzelnen Partikelchen gut wahrnehmen können. Um sie auszu-
lesen, nimmt man in die rechte Hand eine Präpariernadel.
Die Spitze derselben benetzt man mit einer Spur Glycerin, indem
man z. B. einen Tropfen auf dem Rücken der linken Hand ver-
reibt und mit der Nadel über diese Stelle hinwegfährt. Man bringt
nun (Beobachtung mit freiem Auge) die Spitze der Nadel unter
das Objektiv und stellt hierauf, wenn nötig, nochmals scharf auf
das Pulver ein. Die Nadelspitze wird dabei undeutlich und doppelt
über dem Präparat erscheinen. Man senkt sie, bis sie das frag-
liche Kornchen berührt, das leicht an ihr haftet. Meist werden
auch ein paar benachbarte Kornchen erfaßt werden. Senkt man
hierauf die Spitze in einen in der Nähe befindlichen Wassertropfen,
so fallen die Kornchen ab. Diese Auslesemanipulation wird wieder-
holt, bis man eine genügende Anzahl Kornchen aus dem Gemenge
herausgefischt hat. Da sie noch mit fremden Körnern vermengt
sind, ist ein weiteres Auslesen angebracht. Man entfernt zunächst
das Wasser, indem man ein Streifchen Filtrierpapier oder eine
Glascapillare so lange in den Tropfen bringt, bis er aufgesaugt ist.
Hierauf wird die Trennung der verschiedenen Teilchen unter dem
Mikroskop fortgesetzt, indem man z. B. die einen nach rechts, die
anderen nach links schiebt. Dazu dient die unbenetzte (gereinigte)
Präpariernadel. Schließlich wird der fremde Bestandteil mit einem
Papierstreifen weggewischt. Mit dem gewöhnlichen, nicht bino-
kularen Mikroskop ist der Versuch möglich, erfordert aber mehr
Muhe, bzw. Übung. Man wähle die schwachste Vergrößerung.
Ist das Objektiv (wie z. B. Winkel [Göttingen] AB) teilbar, so
benutzt man nur die eine Hälfte. Für mineralogische Zwecke wird
das Lupenstativ von W. und H. Seibert empfohlen.

Die mikroskopische Technik hat neuestens in der hier be-
rührten Richtung durch Siedentopf, Péterfi und Chambers weit-
gehende Vervollkommnung erfahren.³⁹

Auszählung unter dem Mikroskop. Von diesem in der mikro-
skopischen Praxis vielfach geübten Verfahren sei hier nur eine Methode
von J. S. Owens⁴⁰ zur Bestimmung des Staubgehaltes der Luft als Beispiel
angeführt. Das Prinzip besteht darin, daß ein sich mit Schallgeschwindigkeit
bewegender feiner Luftstrom gegen Deckglaschen geleitet wird. Die in
der Luft enthaltenen Staubteilchen, die bei der durch Druckverminderung
erfolgenden Kondensation des Wasserdampfes der Luft als Kondensations-
kerne wirken, bleiben infolge ihrer Wasserhülle am Deckglaschen haften.
Die Menge der Staubteilchen kann durch Auszählung unter dem Mikroskop
ermittelt werden. [Die Auszählung wird sehr erleichtert, wenn man in das
Okular (an Stelle des Mikrometerplättchens, s. u.) eine in kleine Quadrate
geteilte Platte „Okularnetz-mikrometer“ einlegen kann. Näheres findet
man in den Werken über Mikroskopie, evtl. auch in ausführlichen Preislisten
der optischen Firmen.] Ferner kann eine mikrochemische Untersuchung

³⁹ Tibor Péterfi, Das mikrurgische Verfahren, Die Naturwissen-
schaften 11, 81 (1923). Vgl. auch das Praktikum. Ferner R. Chambers,
Science, N. S. 54, 411 (1921), Biological Bull. 34, 121 (1918), Sc. N. S. 54, 552
(1921), The Anatomical Record 24, 1 (1922), Journ. of Bacteriol. 8, 1 (1922).

⁴⁰ C. 1922, IV, 1157.

der Staubteilchen (qualitativ) vorgenommen werden. Der Apparat soll sich zur Prüfung der Wirkung von Luftreinigungsanlagen eignen.

§ 5. Längenmessung unter dem Mikroskop; Anwendungen.

1 Allgemeines. Wenn die reelle Größe eines mikroskopischen Objektes bestimmt werden soll, benutzt man ein „Mikrometer“, deren es verschiedene Arten gibt. Am häufigsten angewandt und für unsere Zwecke ausreichend ist das „Okularmikrometer“ in Verbindung mit dem „Objektmikrometer“.

Ersteres ist ein rundes Glasplättchen, das in seiner Mitte eine eingetritzte Teilung besitzt, meist 5 mm in Zehntelmillimeter geteilt. Es kann zwischen Augen- und Kollektivlinse (den beiden Linsen des Okulars) eingelegt werden. In der Regel ist bei den Okularmikrometern die erstere verschiebbar eingerichtet, damit ihre Stellung der Sehweite des Beobachters angepaßt werden kann. Man lege es mit der Teilung nach unten ein. Der Wert eines Teilstriches wird meist von der Firma angegeben, will man ihn selbst bestimmen, so legt man ein Objektmikrometer (Objektträger mit eingetritzter Skala) auf den Objektisch und beurteilt, wie die beiden Skalen miteinander übereinstimmen. Da das Objektmikrometer eine Teilung von genau bekannten Werten enthält, z. B. ein Millimeter in 10 oder 100 Teile geteilt, so ergibt der unmittelbare Augenschein, welcher Wert einem Intervall des Okularmikrometers zukommt. Man legt für die in Betracht kommenden Objektive (und evtl. Tubuslängen) eine kleine Tabelle an. Als Maßeinheit ist ein Tausendstelmillimeter (1 Mikron = 1 μ) üblich.

Von den Anwendungen, die die mikrometrische Messung auf unserem Gebiet erfahren hat, erwähnen wir die folgenden, wenn es sich dabei auch teilweise um quantitative Methoden handelt. So erscheint ihre Einteilung an dieser Stelle doch am passendsten.

2 Anwendungen

a) Bestimmung der Dimensionen mikroskopischer Krystalle zum Zwecke ihrer Charakteristik

In den mikrochemischen Werken von H. Behrens werden bei den Erkennungstests der einzelnen Stoffe meist die Dimensionen der betreffenden Mikrokristalle angegeben, z. B.

Kaliumchloroplatinat	10–70 μ	Calciumsulfat	15–90 μ
Natriumuranilacetat	10–70	Kupferkahumblenitrit	10–25
Caesiumchloroplatinat	3–5	Mercurijodid	40–60
Rubidiumchloroplatinat	10–20	Caesiumchlorostannat	30–40
Chlorsilber	10–20	Natriumfluorosilicat	70–120
Magnesiumammoniumphosphat	10–20 „	Strontiumcarbonat	6–12
Manganoxalat	100–120 „	Kaliumfluoroborat	60–80
Kobaltkaliumnitrit	20	Caesiummalaun	40–90
Natriumzinkcarbonat	7–25	Silberbichromat	70–2000
Cadmiumoxalat	40–80	Kaliumwismutsulfat	6–60 „
Bariumsulfat	5–12 „	Caesiumchloroantimonit	20–80 „
Strontiumsulfat	20–50 „	Arsentrioxyd	6–10 „

Die Angaben beziehen sich auf die größte Kante des fraglichen Krystalls (Dasjenige Element, zu dessen Nachweis die Erkennungsform dient, ist gesperrt gedruckt) Diese Dimensionen werden nur bei Einhaltung bestimmter Vorschriften zu beobachten sein und gelten überhaupt nur in ganz beiläufiger Annäherung Am besten können sie in homologen Reihen, wie

Tl_2PtCl_6 , Cs_2PtCl_6 , Rb_2PtCl_6 , K_2PtCl_6 ,
zur Charakteristik benutzt werden, doch ist hierbei unter allen Umständen große Vorsicht angebracht

b) Bestimmung des Gewichtes kleiner Metallkugeln

Kennt man den Durchmesser und das spezifische Gewicht eines Metallkugeln, so kann das absolute Gewicht leicht berechnet werden Auf diesem Prinzip beruhen z B die Bestimmungsmethoden von V Goldschmidt⁴¹ für Gold- und Silberlegierungen und von Raaschou⁴² für Quecksilber

c) Gasanalyse nach Aug Krogh, Bläschenmethode⁴³

Das zu untersuchende Gasblaschen wird gemessen, hierauf mit dem Absorptionsmittel behandelt und endlich nochmals gemessen Die Messung geschieht abweichend vom oben angegebenen Verfahren, indem man die Gasblase mittels einer Camera lucida auf einen Schirm projiziert, auf welchem eine Anzahl konzentrischer Kreise von bekanntem Durchmesser gezeichnet sind So ist es möglich, den Durchmesser dieses Bildes auf etwa 0,1 mm genau zu ermitteln, während das Bläschen selbst einen Durchmesser von 0,1—0,5 mm besitzt Die Vergrößerung ist 66—200fach zu wählen Der Fehler beträgt bei Luftanalysen 1—2%

d) Geometrische Gesteinsanalyse nach Delesse Rosiwal⁴⁴

Das Verfahren beruht auf folgender Grundlage Auf einer ebenen Schlifffläche eines gleichmäßig zusammengesetzten Gesteines verhält sich die Summe der in der Schnittfläche liegenden Flächenanteile der einzelnen Mineralkomponenten so, wie die Summe ihrer Volumina in dem gemengten Gesteine Die von Delesse geübte Flächenmessung ersetzt Rosiwal durch eine Liniemessung Es ist dabei im wesentlichen einleuchtend, wie die betreffende Linie durch die auszumessende Fläche des Dunnschliffs geführt wird, d h man kann ebenso wohl ein regelmäßiges Netz von Linien, wie unregelmäßige, über den betreffenden Querschnitt geführte Linien, die gerade, gebrochen oder gekrümmt sein können, ausmessen Wesentlich ist nur, daß dieselben genügend lang gewählt werden, damit man eine einwandfreie Mittelzahl gewinnt

Das Verfahren besteht also darin, daß man sich zuerst einen Dunnschliff verschafft, dessen Größe von der Korngröße der Bestandteile abhängt Soll die Messung auf 1% genau ausfallen, so soll die auszumessende Linie („Mengenlinie“ oder „Indicatrix“) hundertmal so lang sein als der durchschnittliche Durchmesser eines Korns Statt eines größeren können natürlich auch mehrere kleinere Dunnschliffe ausgemessen werden Rosiwal empfiehlt für eine Korngröße von 5 mm zwei Dunnschliffe von 2 × 2 cm für eine Korngröße von 1 mm oder weniger genügt ein einziger Dunnschliff

⁴¹ Fr 16 (1877) 434 Dasselbst S 449 Vgl auch 17 (1878) 142 Guerreau, C 1902, II, 715

⁴² Fr 49 (1910) 172

⁴³ Skandinavisches Archiv f Physiologie 20, 279 (1908) C 1908, I, 1085

⁴⁴ M A Delesse, Compt rend XXV (1847) Nr 16, 544 A Rosiwal, Verh d k k Geolog Reichsanstalt Wien, 1898, 143 Über weitere Literatur vgl Stahler-Tiede-Richter, II, 2, 692

Die Mengenlinie soll möglichst so gezogen werden, daß ein und dasselbe Korn nur einmal getroffen wird. Sie wird mittels Tinte oder Tusche am Deckglas gezogen und die Abschnitte, die den einzelnen Gebieten (Bestandteilen) entsprechen, werden mittels des Okularmikrometers ausgemessen. Zweckmäßig benutzt man ein Netzmikrometer.

§ 6. Winkelmessung an Mikrokrystallen.

Für die Zwecke der Mikrochemie genügt im allgemeinen die Messung derjenigen Winkel, die im mikroskopischen Bilde als solche beobachtet werden. Zur Ausführung der Messung sind ein Fadenzkreuzokular und ein drehbarer, mit Gradteilung versehener Objektstisch erforderlich. Die Messung wird stets an mehreren Individuen vorgenommen, da sie nur unter der Voraussetzung richtig ist, daß die Schenkel des Winkels mit der Tischebene parallel laufen^{44a}.

Nicht nur die Winkel haben Interesse, welche von zwei Kanten eingeschlossen werden, sondern auch jene, welche die sog. „Auslöschungsrichtungen“ mit den Krystallkanten bilden, hierüber folgt das Nähere später.

Weil es bei diesen Messungen auf die möglichst genaue Sichtbarmachung der Konturen ankommt, ist die Blendenöffnung klein zu wählen. Planspiegel!

§ 7. Das Verhalten der Objekte im polarisierten Licht.

1. Die Doppelbrechung. Zum Studium der hierher gehörenden Erscheinungen⁴⁵ ist das Mikroskop mit zwei Nicol'schen Prismen und einem Gipsplättchen ausgerüstet. Der eine Nicol, „Polarisator“, befindet sich unter dem Objektstisch, der andere, „Analysator“, wird entweder zwischen Objektiv und Okular eingeschoben oder (drehbar) auf das letztere aufgesetzt. Die Gipsplatte kann ebenfalls an verschiedenen Stellen zugeschaltet, z. B. unmittelbar über dem Objektiv oder unter dem Analysator eingeschoben werden. In dem Stativ (Abb. 1) wird der Polarisator knapp unterhalb der Irisblende eingelegt, der Analysator auf das Okular aufgesetzt.

^{44a} Über ein vereinfachtes Verfahren vgl. Praktikum S. 168.

⁴⁵ Es sei ausdrücklich betont, daß zum Verständnis der Polarisationserscheinungen das Studium entsprechender Spezialwerke erforderlich ist, von welchen wir z. B. Weinschenk, Das Polarisationsmikroskop, Freiburg i. B. 1910; H. Ambronn, Polarisationsmikroskop, Leipzig 1892; F. Rinnes, Anleitung (S. 15); W. J. Schmidt, Anleitung zu polarisationsmikroskopischen Untersuchungen f. Biologen, Bonn 1924 u. W. J. Schmidt, Die Bausteine des Tierkörpers im pol. Licht, Bonn 1924 erwähnen wollen, woselbst auch weitere Literatur zu finden ist. Wir müssen uns hier darauf beschränken, eine knappe Anleitung zum Gebrauch der Polarisationsrichtungen für die Zwecke der Mikrochemie zu geben. Über einfache Behelfe zum Ersatz von Nicol'schen Prismen vgl. Praktikum S. 169.

Für die folgenden Versuche ist zunächst vorausgesetzt, daß die Beleuchtungslinse (der Kondensor) entfeint worden sei, d. h. daß mit sog. parallelem Lichte gearbeitet werde.

Schalten wir die beiden Nicolschen Prismen ein und drehen wir das eine um die Achse des Instrumentes, so wechselt die Helligkeit des Gesichtsfeldes, wenn sie am größten ist, nennt man die Stellung der Nicols „parallel“, wenn sie am kleinsten ist, d. h. Dunkelheit herrscht, „gekreuzt“. Wir wollen dabei noch die Annahme machen (die bei den meisten Instrumenten zutreffen wird oder sich leicht verwirklichen läßt), daß bei gekreuzten Nicols die Polarisationsebene des einen Nicols von vorn nach rückwärts verläuft und infolgedessen die des anderen von rechts nach links.⁴⁶ Bringt man zwischen die gekreuzten Nicols einen Krystall, so können zunächst zwei Fälle eintreten:

a) Das Gesichtsfeld bleibt dunkel, Krystalle, welche diese Eigenschaft in allen Lagen besitzen, werden einfachbrechend genannt, sie gehören dem tesseralen System an (Kochsalz). Dasselbe Verhalten zeigen die amorphen Substanzen.⁴⁷

b) Das Gesichtsfeld wird im allgemeinen durch den Krystall aufgehellt. Der Krystall ist ein „doppelbrechender“, er kann nicht dem tesseralen, wohl aber irgendeinem anderen Krystallsystem angehören. Es sind nun zwei Fälle möglich, welche darauf Bezug haben, daß sich die Krystalle dieser Art in bestimmten Lagen (in der Richtung der sog. „optischen Achsen“) unter den bestehenden Voraussetzungen wie einfachbrechende Körper verhalten, d. h. das Gesichtsfeld nicht aufhellen.

α) Es gibt im Krystall nur eine einzige Richtung, in der er zwischen gekreuzten Nicols nicht aufhellt. Der Krystall ist „optisch einachsig“, er gehört dann entweder dem hexagonalen oder dem tetragonalen System an. Die Richtung der optischen Achse stimmt in diesem Fall mit der der krystallographischen Hauptachse überein.

β) Es gibt im Krystall zwei Richtungen, welchen die erwähnte Eigenschaft zukommt. Der Krystall ist „optisch zwei-

⁴⁶ Um die Orientierung eines Nicols rasch festzustellen, kann man folgenden Versuch ausführen: man bringt einige Nadeln von Anthrachinon in ein Tropfenchen Nitrobenzol, legt ein Deckglas auf und betrachtet unter dem Mikroskop bei Einschaltung des fraglichen Nicols (Analysator oder Polarisator). Wird das Objekt (oder der Nicol) gedreht, so verblassen die Nadeln, wenn ihre Längsrichtung mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfällt (bzw. auf dessen Polarisationsebene senkrecht steht), in der darauf senkrechten Lage treten sie kraftig hervor.

⁴⁷ Es wird dabei angenommen, daß die Körper nicht etwa durch Druck oder Zug in dem Lichtbrechungsvermögen beeinflusst werden, wodurch eine Art künstlicher Doppelbrechung zustande kommen kann. Unter den Gipsfaseren findet man z. B. derartige, an die Doppelbrechung der Krystalle erinnernde Erscheinungen sehr häufig.

achsig“, er gehört dem rhombischen, monoklinen oder triklinen System an

Die Unterscheidung eines optisch einachsigen von einem optisch zweiachsigen Krystall ist unter Umständen mittels „konvergenten polarisierten Lichtes“ möglich. Wie in einem solchen Fall verfahren werden kann, ist aus folgendem Versuch ersichtlich. Man bringt über dem Polarisator, d. h. unmittelbar unter dem Objekt einen Kondensor an, setzt ein möglichst starkes Objektiv ein und entfernt das Okular (die Nicols befinden sich in gekreuzter Lage). Sieht man jetzt durch den Tubus, so zeigen sich Interferenzfiguren, wobei wieder zwei typische Fälle in Betracht kommen.

α) Es erscheinen farbige konzentrische Kreise, durchschnitten von einem schwarzen Kreuz, dessen Balken sich beim Drehen des Präparats nicht trennen (Abb. 2). Es liegt ein optisch einachsiger Körper vor. Übungspräparat: Jodoform (kauf! Krystalle).

β) Man sieht kreisförmige oder elliptische Ringe (Abb. 3) und ein schwarzes Kreuz, das sich beim Drehen des Präparats in zwei Hyperbeln auflöst (Abb. 4). Es liegt ein optisch zweiachsiger Körper vor. Übungspräparat: Spaltstücke von Muskovit.



Abb. 2



Abb. 3

Achsenbilder



Abb. 4

Sehr oft sieht man von diesen Achsenbildern nur einzelne Teile, z. B. bei den zweiachsigen Körpern nur einen Hyperbelast mit den zugehörigen Ringen (oder wohl auch ohne dieselben). Übungspräparat: Spaltstücke von Kandiszucker.

Bei den mikrochemischen Reaktionen wird man selten Gelegenheit zur Wahrnehmung von guten „Achsenbildern“ haben, weil die Krystalle zu klein sind.^{47a}

Wir fügen noch hinzu, daß man ein schwarzes Kreuz (ohne farbige Ringe) auch bei Krystallaggregaten, die sich zwischen gekreuzten Nicols befinden, häufig zu sehen bekommt (Kugeln von Cerformiat u. a.). In diesem Fall ist ein Rückschluß auf die Anzahl der optischen Achsen natürlich nicht möglich.

2. Wir besprechen weiter noch einige Kennzeichen, welche einerseits die „Auslöschungsrichtungen“ betreffen, andererseits mit dem „Charakter“ der Doppelbrechung zusammenhängen.

Wenn man einen doppelbrechenden Krystall nach und nach zwischen gekreuzten Nicols in den verschiedenen Lagen betrachtet, welche er einnimmt, während man dem Objektisch langsam eine

^{47a} Indes sind auch für kleine Krystalle, bis zu 20μ herab, Vorrichtungen konstruiert worden, s. A. Ehringhaus, C. 1919, IV, 308.

volle Umdrehung gibt, so wird der Krystall meist in vier Lagen dunkel erscheinen, von welchen je zwei aufeinander senkrecht stehen. Man nennt diese Richtungen, in welchen sich der Krystall also wie ein einfach biegender verhält, die „Ausloschungsrichtungen“. Um sie festzuhalten, kann man sie mit den Strichen des Fadenkreuzokulars in Übereinstimmung bringen. Nun sind wieder zwei Fälle möglich:

a) Die gerade Ausloschung. Wenn die Ausloschungsrichtung einer Krystallkante parallel läuft, bzw. auf ihr senkrecht steht, so nennt man die Ausloschung mit Bezug auf diese Kante eine „gerade“. Bei nadelförmigen Krystallen ist dieser Fall sehr häufig. Übungspräparat etwa Manganoxalat (zu erhalten durch Einlegen eines Körnchens Oxalsäure in einen Tropfen Manganchlorurlösung, 1:100, Abb 5).

b) Die schiefe Ausloschung. Wenn die Ausloschungsrichtungen mit einer Krystallkante Winkel einschließen, die von

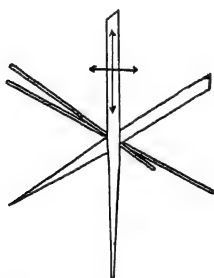


Abb 5 Manganoxalat

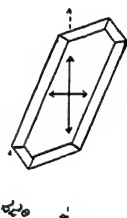


Abb 6 Natriumchloroplatinat

0° und 90° verschieden sind, so nennt man die Ausloschung mit Bezug auf diese Kante eine „schiefe“.

Auch hier werden gewöhnlich die Hauptkanten berücksichtigt, d. h. die, nach welchen der Krystall vorwiegend entwickelt ist. In diesem Sinne sagt man wohl auch kurz „der Krystall“ habe gerade oder schiefe Ausloschung. Unter der „Ausloschungsschiefe“ versteht man den Winkel, den die Ausloschungsrichtung mit der fraglichen Krystallkante einschließt. Übungspräparat für schiefe Ausloschung: Natriumchloroplatinat, Abb 6. Das Kreuz bedeutet die Ausloschungsrichtungen.

3. Zu weiterer Charakteristik der doppelbrechenden Krystalle benutzt man das Gipsplättchen. Dieses ist von einer solchen Dicke und Orientierung, daß es zwischen gekreuzten Nicols eine ganz bestimmte Interferenzfarbe, das „Rot erster Ordnung“ zeigt, welche Farbe die Eigentümlichkeit besitzt, daß sie sehr leicht in andere Farben übergeht, wenn auch nur ganz schwach doppelbrechende Krystalle zusammen mit dem Gipsplättchen, d. h.

über oder unter demselben betrachtet werden. Die Farben, die hierbei entstehen, sind entweder „Additionsfarben“ oder „Subtraktionsfarben“⁴⁸, d. h. das Objekt wirkt auf das polarisierte Licht entweder im selben Sinne wie das Gipsplättchen (Addition) oder im entgegengesetzten (Subtraktion).

Um das Maximum der Wirkung zu erzielen, werden die Krystalle in einer Lage geprüft, die sich um 45° von derjenigen unterscheidet, bei welcher Auslöschung stattfindet, man dreht also zuerst den Objektisch bis zum Dunkelwerden des Krystalls und hierauf noch um 45° .

Um ferner das Manipulieren mit der Gipsplatte und ihre Orientierung kennen zu lernen (welche bei verschiedenen Instrumenten eine verschiedene sein kann), breitet man am Objektträger etwa 10 mg einer 1%igen Harnstofflösung zu einem Tropfen von 6–7 mm Durchmesser aus und läßt eindunsten. Es hinterbleibt ein Aggregat von Nadeln, welche so unter das Mikroskop gebracht werden, daß eine bestimmte Gruppe „unter $+45^\circ$ “ orientiert erscheint, d. h. bei horizontal umgelegtem Tubus von links unten nach rechts oben streichen wurde. Die Harnstoffkrystalle werden nun zwischen gekreuzten Nicols in verschiedenen Farben erscheinen, die dickeren weiß oder farbig, die dünneren weiß oder grau. Es wird nicht schwer sein, eine Gruppe von grauen Krystallen in der angegebenen Weise ins Gesichtsfeld zu bringen. Wird nun das Gipsplättchen zugeschaltet, so wechseln die Farben, und zwar werden die grauen (dünnen) Krystalle nun entweder gelb oder blau, ersteres ist die Subtraktions-, letzteres die Additionsfarbe. Bei einer Drehung des Objekts oder des Gipsplättchens um 90° schlagen die Farben in die komplementären um.

Da sich, wie erwähnt, bei Entstehung der blauen Farbe die Wirkungen von Krystall und Gipsplatte addieren, da ferner in der Harnstoffsaule die sog. Richtung der größeren Geschwindigkeit senkrecht zur Saulenachse steht, so können wir (falls dies nicht schon von seiten des Optikers geschehen ist) an der Fassung des Gipsplättchens ein für allemal eine Marke anbringen, welche diese Richtung angibt. Sie wird konventionell mit „a“ bezeichnet, während man der darauf senkrecht stehenden die Bezeichnung „c“ beilegt.

Anmerkungen 1. In den mikrochemischen Werken von H. Behrens sind Krystalle, welche sich dem Gipsplättchen gegenüber wie Harnstoff verhalten, kurz als positiv doppelbrechend bezeichnet; jene, welche das entgegengesetzte Verhalten zeigen, werden negativ doppelbrechend genannt („Charakter der Doppelbrechung“). Im vorliegenden Werkchen wird gelegentlich auch gesagt: Additions- (Subtraktions-) Farbe in der Längsrichtung – was mir richtiger erscheint.

2. Das Gipsplättchen gestattet die Auffindung eines geringen Grades von Doppelbrechung – da eine kleine Verschiedenheit im Farbenton leichter vom Auge erkannt wird als der entsprechende kleine Helligkeitsunterschied.

3. Die Polarisationsrichtung des Mikroskops dient u. a. zur Erkennung des Pleochroismus (auch „Di-“ bzw. „Trichroismus“ genannt). Man versteht darunter kurz gesagt die Verschiedenheit der Farbe in den verschiedenen Richtungen eines Krystalls. Diese Verschiedenheit kann erkannt werden, wenn man den Krystall bei ausgeschaltetem Analysator (Polarisator) mittels des Objektisches über (unter) dem Polarisator (Analysator) dreht. Natürlich kann auch der Krystall ruhig bleiben und der

⁴⁸ Im Sinne von Schroeder v. d. Kolk: Mikroskop. Krystallbestimmung, Wiesbaden 1898. Hubsche Abbildungen von Additions- und Subtraktionserscheinungen findet man in Herzog, Mikroskop. Unters. d. Seide, Berlin 1924, S. 64 ff.

eine Nicol gedreht werden. Bei sehr kleinen Krystallchen ist dies zweckmäßiger, weil das Auge Veränderungen am ruhenden Objekt leichter wahrnimmt. Die beiden Farben, die den in Betracht kommenden Richtungen entsprechen, gelangen hierbei nacheinander zur Beobachtung. Das von oben bzw. von der Seite auf das Objekt auffallende Licht ist bei diesen Versuchen durch Vorhalten der Hand abzublenden. — Der Pleochroismus ist eine sehr häufige Erscheinung, sie wird aber für unsere Zwecke nur dann zur Charakteristik herangezogen, wenn sie in hervorragendem Maße vorhanden ist. Hubsche Präparate zur Veranschaulichung des Pleochroismus sind Yttriumplatincyankur (kaufl.), Herapathit (§ 79), Verbindung von Chloranil und Dimethylanilin (§ 66) u. a. Bemerkenswert ist der Pleochroismus von Fasern, die durch kolloide Metalle gefärbt sind (Ambionn).

4. Es kommt vor, daß ein Krystall in jeder Lage, die man beim Drehen des Objekttisches erzielen kann, aufhellt, der Grund kann ein verschiedener sein, z. B. kann Zwillingbildung vorliegen (Coffein).

§ 8. Bestimmung der Brechungsindices.

I Optisch isotrope Körper

I. Irgendein (farbloser) Objekt ist unter sonst gleichen Umständen um so besser zu sehen, je mehr sein Brechungsindex von dem seiner unmittelbaren (farbloser) Umgebung verschieden ist. Daher sieht man z. B. Kochsalzkörnchen in Luft sehr gut, in Weingeist schlechter und in Äthylbromid fast gar nicht. Will man entnehmen daraus, daß Äthylbromid und Kochsalz annähernd denselben Brechungsindex haben. Ist in einem solchen Fall der des einen Stoffes bekannt, so kann man auf den des anderen schließen. Darauf beruht das „Einbettungsverfahren“, bei dem man die Aufgabe hat, eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, in der die Kanten des gegebenen Objekts unsichtbar werden.⁴⁹ Begreiflicherweise bedarf man einer größeren Reihe von derartigen Flüssigkeiten. Da sie auf die zu prüfenden Stoffe nicht einwirken dürfen, so ist eine gewisse Auswahl erforderlich. Auch sollen die Vergleichsstoffe einer derartigen Reihe möglichst so beschaffen sein, daß man je zwei Nachbarn miteinander mischen kann, damit sich die Zwischenwerte kontrollieren lassen. Folgende zwei Reihen sollen zunächst hier angeführt werden (Tabelle).

Die Brechungsexponenten der Mischungen lassen sich nach der Mischungsregel berechnen, z. B. besitzt ein Gemenge gleicher Raumteile Hexan (1,37) und Heptan (1,39) den Exponenten 1,38. Damit man die betreffende Berechnung leicht vornehmen kann und beim Versuch nicht zu viel Flüssigkeit opfern muß, sind die spezifischen Gewichte angegeben. Die Flüssigkeiten sollen möglichst so gemengt werden, daß die Flüchtigkeit der zu mischenden

⁴⁹ Genau genommen sollen diese Versuche bei ganz bestimmter Temperatur und in monochromatischem Licht ausgeführt werden, für unsere Zwecke ist dies nicht notwendig. Vgl. zu diesem Kapitel F. M. Jäger, Physikochemische Messungen bei höheren Temperaturen. Groningen 1913. —

Tabelle der Brechungsindices⁵⁰

I	Brechungsindex	Spez Gewicht	Siedepunkt	II	Brechungsindex	Spez Gewicht	Siedepunkt
Hexan	1,37	0,66	68	Methylalkohol	1,32	0,81	66
Heptan	1,39	0,71	98	Wasser	1,34	1,00	100
Cajeputol	1,46	0,92	174	Athylather	1,36	0,72	35
Olivenol	1,47	0,92	—	Athylalkohol	1,37	0,81	78
Ricinusol	1,49	0,96	265	Amylalkohol	1,40	0,83	132
Benzol	1,50	0,89	80	Chloroform	1,45	1,50	61
Xylol	1,50	0,86	136	Glycerin	1,47	1,26	290
Buchenkernol	1,50	0,92	—	Kreosot	1,54	1,06	200
Cymol	1,50	0,87	153	Anilin	1,60	1,04	183
Zedernol	1,51	0,98	237	Cadmumboro-			
Pseudocumol	1,51	0,89	170	wolframmat	1,70	3,60	—
Nelkenol	1,53	1,05	253	Kaliumquecksilber-			
Monochlorbenzol	1,54	1,12	132	jodid	1,72	3,20	—
Nitrobenzol	1,55	1,21	209	Bariumquecksilber-			
Anisol	1,56	0,99	220	jodid	1,79	3,59	—
o-Toluidin	1,57	1,01	199,7				
o-Anisidin	1,57	1,10	216				
Monobromphenol	1,58	—	194				
Bromoform	1,59	2,83	151				
Bittermandelol	1,60	1,04	180				
Chinaldin	1,61	—	247				
Monojodbenzol	1,62	1,85	188				
Chinolin	1,62	1,09	238				
Schwefelkohlenstoff	1,63	1,26	46				
Monochlornaphthalin	1,64	1,20	263				
α-Monobromnaphthalin	1,66	1,50	277				
Methylenjodid	1,76	3,34	180				

Stoffe nicht zu sehr verschieden ist, da sich sonst der Brechungsindex während des Arbeitens verändern kann. Aus diesem Grunde sind auch die beiläufigen Siedepunkte in die Tabelle aufgenommen.

Um zu erfahren, ob die Substanz, welche im Einbettungsmittel liegt, starker oder schwächer bricht als dieses, stellt man bei möglichst enger Blendenöffnung (s. S. 22) das Mikroskop auf eine Kontur gut ein und hebt hierauf den Tubus dabei schrittweise ein, bis ein feiner, heller Lichtschein (die

⁵⁰ Die Brechungsexponenten von einzelnen Stoffen, z. B. von Chinolin [Kley, Fr. 43 (1904) 160] verändern sich beim Aufbewahren und müssen daher von Zeit zu Zeit mittels des Refraktometers kontrolliert werden. Wie hierbei zu verfahren ist, erfährt man aus Anleitungen zu physikochemischen Meßmethoden, z. B. Wiedemann und Ebert, Physikal. Praktikum, oder Ostwald-Luther, Physikochem. Messungen. Ein einfaches und wie ich glaube sehr praktisches Verfahren, den Brechungsexponenten von Flüssigkeiten unter dem Mikroskop zu bestimmen, ist kürzlich von A. Mohr angegeben worden. C. 1923, II, 603. — Siehe auch P. Gaubert, C. 1923, IV, 380. F. Pregl, Fermentforschung, 2 (1917) 63.

„Beckesche Linie“) parallel mit der Kante gegen die stärker lichtbrechende Substanz fort (Einfache Gedachtnisregel Beim Heben des Tubus wandert die helle Linie zum höher brechenden Medium)

2 Nach K Spangenberg⁵¹ benutzt man am besten die folgenden Mischungen, die sich aus sechs bzw sieben Flüssigkeiten herstellen lassen

Bereich	Flüssigkeit	Siedepunkt
1,742—1,589	Methylenjodid + + Bromoform	151—153° 150,5°
1,658—1,624	Monobromnaphthalin + + Chinolin	277° 238°
1,624—1,542	Chinolin + + Diaethylanilin	238° 215,5°
1,624—1,47	Chinolin + + Glycerin	238° 290° (meist niedriger, wegen des Wassergeh)

Die beiden letztgenannten Flüssigkeiten mischen sich zwar in der Kalte, besonders wenn das Glycerin überwiegt, nur sehr zäh, die sich bildenden Schlieren verschwinden jedoch bei geringem Erwärmen. Nachteile infolge der Hygroskopizität des Glycerins wurden nicht beobachtet. Diese Lösungen genügen also für die gebrauchlichen Indices. Für die (selten vorkommenden) Indices von 1,79 bis 2,05 können nach Merwin Mischungen von Methylenjodid mit As₂S₃, Sb₂S₃ und S (bis 1,96) dienen, sowie von Methylenjodid mit As₂S₃, S und SnJ₄. Darüber hinaus können (bis 2,75) geschmolzene Mischungen von Schwefel mit Selen Verwendung finden.

Das Verfahren ist selbstverständlich nicht nur für Mikrokristalle, sondern auch für beliebige andere Objekte, z B für Fasern, brauchbar. Vgl die schonen Abbildungen in Herzog, Mikroskopische Untersuchung der Seide S 59.

Über Anwendung der Brechungsexponenten in der qualitativen anorganischen Analyse vgl die Arbeit von A Bolland^{51a}.

II Optisch anisotrope Körper

Da ein Lichtstrahl, der in einen optisch anisotropen, d h nicht tesseralen Krystall eindringt, im allgemeinen in zwei Strahlen zerlegt wird, welchen demgemäß ein verschiedener Brechungsindex zukommt, ist es unmöglich, vom Brechungsindex eines anisotropen Krystalls schlechthin zu sprechen. Das Einbettungsverfahren kann daher bei diesem nur bedingungsweise einwand-

⁵¹ Fortschr d Min, Krist u Petrogr 7, 3 ff (1922), daselbst auch weitere Literatur

^{51a} C 1921, II, 977

freie Resultate liefern, und zwar lehrt die Krystalloptik, daß dies möglich ist, wenn man polarisiertes Licht verwendet und den Brechungsexponenten auf bestimmte Richtungen im Krystall bezieht. Man erhält dann zwei Zahlen, die oft in sehr guter Weise zur Charakteristik des betreffenden Stoffes herangezogen werden können.

Wie in solchen Fällen zu verfahren ist, ergibt sich aus dem folgenden Versuch, den wir der unten zitierten Arbeit von P. D. C. Kley entnehmen. Man zerdrückt etwas Strychnin auf dem Objekträger, benetzt mit einem Tropfen α -Monobromnaphthalin und legt ein (kleines) Deckglas auf. Man bringt unter das Mikroskop, macht das Gesichtsfeld durch Einschaltung des oberen Nicols dunkel und bringt durch Drehen ein (Bruch-) Stückchen zum Verschwinden. Hierauf wird der obere Nicol ausgeschaltet und nachgesehen, ob das Objekt starker oder schwächer bricht als das Einbettungsmittel. Ebenso verfährt man, nachdem man das Präparat um 90° gedreht hat. Auf diese Weise findet man, daß der Brechungsindex in der Richtung der Prismenkante größer und senkrecht darauf kleiner ist als 1,66. Setzt man die Versuche mit anderen Flüssigkeiten fort, so findet man Gleichheit der Indices bei 1,73 und 1,63.⁵²

Bei diesen Versuchen ist wie oben „paralleles“ Licht anzuwenden, d. h. der Kondensor auszuschalten und der Planspiegel zu benutzen.

§ 9. Anhaltspunkte für das Krystallsystem

gewahren folgende Merkmale, die wir der „Anleitung zum Bestimmen der Mineralien“ von Fuchs-Brauns⁵³ entnehmen.

1. Alle Krystalle bleiben bei gekreuzten Nicols in jeder Lage dunkel, sie sind einachsbrechend, **regulär** (Caesiumalaun).

2. Die meisten Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig und besitzen gerade Auslöschung, einzelne bleiben in allen Lagen dunkel, sie sind doppelbrechend und optisch einachsig. Man hat weiter den Umriss der dunkelbleibenden Krystalle zu beachten:

a) der Umriss der dunkelbleibenden Krystalle ist vierseitig (oder achtseitig), quadratisch, die Krystalle sind **quadratisch** [tetragonal] (Calciumoxalat),

b) der Umriss ist sechseckig, die Krystalle sind **hexagonal** (Kieselfluornatrium),

c) der Umriss der dunkelbleibenden Krystalle ist dreieckig, die Krystalle sind **rhomboedrisch** (Natronsalpeter).

3. Alle Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig, sie sind optisch zweiaxig.

a) alle besitzen gerade Auslöschung, sie sind **rhombisch** (Chlorblei).

b) die meisten besitzen schiefe, einige gerade Auslöschung, sie sind **monoklin** (Gips),

c) alle Krystalle zeigen schiefe Auslöschung, sie sind **triklin** (Kupfervitriol).

Genauere Feststellungen müssen dem Krystallographen überlassen bleiben, vgl. insbesondere noch die Arbeiten von F. E. Wright.⁵⁴

⁵² Kley, Fr. 43 (1904) 160. Bolland, M. 31 (1910) 387.

⁵³ Gießen 1907, S. 71. — Eine ausführlichere Behandlung des Gebietes gibt P. Groth in Houben's Methoden der organischen Chemie I, S. 677 bis 700. Leipzig 1921.

⁵⁴ Z. anorg. Ch. 68 (1910) 396 u. spätere Veröffentlichungen.

§ 10. Die Gefäße.

1 Die gebräuchlichen Proberohren sind für mikroanalytische Zwecke oft zu groß, man benutzt deshalb kleinere, es ist aber in der Regel nicht notwendig, unter einen Kubikzentimeter Fassungsraum, d h 6 mm Weite und 30 mm Länge herabzugehen. Für die gewöhnlichen Arbeiten verfertigt man die Proberohrchen aus leicht schmelzbarem Glas, für besonders genaue Arbeiten sind einige solcher Rohrchen aus Quarzglas sehr wünschenswert⁵⁵. Sie sollen einen nicht zu kleinen Rand haben.

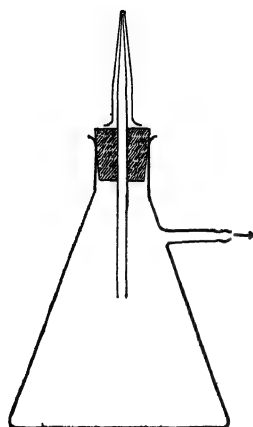


Abb 7 Zur Reinigung der Spitzrohrchen

2 Wird ein solches Proberohrchen in der unteren Hälfte im Sinne der Abb 9 verjüngt, so ergibt sich das Spitzrohrchen, bei dessen Anfertigung dafür zu sorgen ist, daß die Spitze nicht zu eng ausfällt, da sonst die Reinigung erschwert wird. Sie geschieht in der Weise, daß man die mit der Pumpe verbundene Saugvorrichtung (Abb 7) benutzt, das Rohrchen ist nach mehrmaligem Ausspülen und Auflegen auf die Spitze rein, nach kurzem Anfacheln mit der Bunsenflamme auch trocken.

Zur Aufbewahrung der Rohrchen dient ein Holzblockchen (Abb 8) von etwa 15 × 4 × 3 cm Abmessung, in das eine Anzahl Löcher verschiedener Durchmesser gebohrt sind. Die größeren nehmen die Probe- und Spitzrohrchen auf, in die kleineren setzt man die unten zu erwähnenden „ausgezogenen Rohrchen“, wenn darin ein Niederschlag sedimentieren soll od dgl.

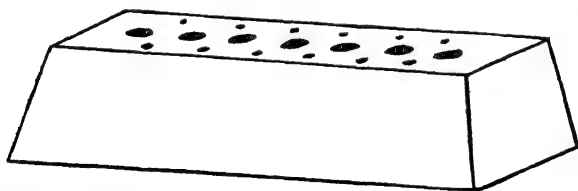


Abb 8 Block zum Aufbewahren der Spitzrohrchen usw

Das Spitzrohrchen bietet gegenüber dem Proberohrchen den Vorteil, daß der Niederschlag auf ein kleineres Gebiet zusammengedrängt, daher leichter wahrgenommen wird und daß man ihn deshalb nach dem Sedimentieren vollständiger von der Lösung trennen kann⁵⁶.

⁵⁵ Bezugsquelle z B W C Heraeus, Hanau a M

⁵⁶ Auf demselben Prinzip beruhen die Mayrhofer'schen „Capillar-Eprouvetten“, Mayrhofer, Az 6

Das Einbringen des Versuchstropfens in das Spitzrohrchen geschieht nicht unmittelbar aus dem Standglas, sondern in der Regel mittels einer Glas- (Quarz-) Capillare, mittels einer Platinöse oder mittels des Ruhrhakens (S 41), da man nur auf solche Weise genügend kleine Tropfen anwenden kann

Die Beobachtung der Reaktion erfolgt bei Färbungen unmittelbar mit freiem Auge gegen weißen Hintergrund, evtl von

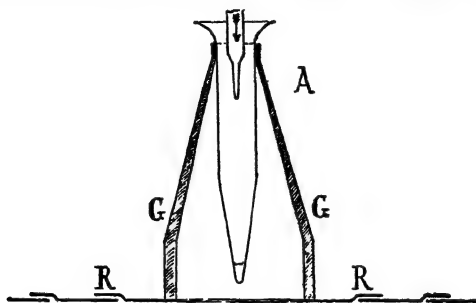


Abb 9 Erhitzen von Spitzrohrchen im Dampf- (Wasser-) Bad

oben Über die Beobachtung von Niederschlägen findet sich weiter unten ein besonderer Absatz

3 Das Erhitzen der Probe- und Spitzrohrchen geschieht stets in einem passenden Bad, da die Flüssigkeit beim freien Erhitzen, z B über dem Zündflämmchen, leicht herausgeschleudert wird Man benutzt einen Aufsatz (Abb 9), der auf das Wasser-

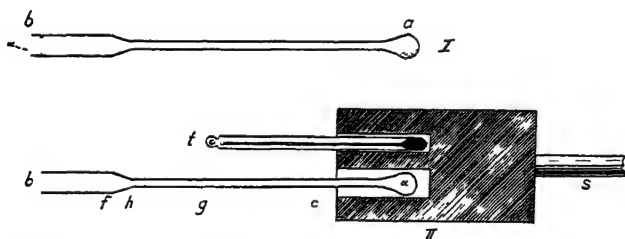


Abb 10 Erhitzungsblock für zugeschmolzene Röhrchen

bad aufgelegt wird und den man durch Verjungen einer Glasrohre leicht herstellen kann Soll die Probe eingedampft werden, so leitet man durch das ebenfalls aus der Abbildung ersichtliche Röhrchen einen (mittels Watte filtrierten) Luftstrom in das Innere des Spitzrohrchens Oft ist es zweckmäßig, ein kurzes Schlauchstück auf das Röhrchen zu schieben, damit nur der untere Teil erhitzt wird

Zum Erhitzen von zugeschmolzenen Röhrchen dient entweder a) ein kleiner Block aus Kupfer oder Aluminium, abgebildet in Abb 10, zu der zu bemerken ist, daß t ein kurzes Ther-

mometer (S 82) bedeutet und daß der Block, dessen Dimensionen etwa $5 \times 3 \times 3$ cm sind, mittels des eingeschraubten Eisenstabes s in ein gewöhnliches Stativ eingeklemmt wird^{56a}. Oder man verwendet b) ein Mikrodampfbad, das man aus einer metallenen Proberöhre improvisiert. Ich benutze eiserne Gasleitungsrohre von 13 oder 17 mm Lumen und etwa 18 cm Länge, die an dem unteren Ende hart verlötet sind. Das obere Ende wird ein wenig erweitert und innen glatt gefeilt, damit man die Rohre im nicht gebrauchten Zustande gut verstopfen kann. Es ist bequem, eine größere Anzahl solcher Rohre mit Badflüssigkeiten, z. B. Toluol (110°), Amylalkohol (130°), Anisol (154°), Anilin (180°), Athylbenzoat (210°) und Chinolin (240°) vorrätig zu haben.

Ist kein großer Druck im Innern des zugeschmolzenen Röhrchens zu erwarten, so kann natürlich auch eine gewöhnliche Proberöhre, in der sich etwas Badflüssigkeit befindet, Verwendung finden⁵⁷.

c) An dieser Stelle sei, auf die enormen Drucke aufmerksam gemacht, welche kleine zugeschmolzene Röhrchen ertragen. Sie sind deshalb z. B. zur Veranschaulichung der kritischen Temperatur zu empfehlen. Um den Versuch mit Kohlensäure auszuführen, bereitet man ein Rohr nach Abb. 11 vor, dessen weiterer Teil etwa 25 cm³ faßt, es sei in ein Retorten-



Abb. 11. Einschmelzen flüssiger Kohlensäure.

stativ eingeklemmt. Man leitet das getrocknete Gas z. B. aus dem Kipp-schen Apparat hindurch und schmilzt zuerst die (capillaren) Verengungen bei a und d ab. Dann wird b mit Asbestwolle umwickelt, die man mittels einer Pinzette in flüssige Luft getaucht hat. Ist genug flüssige Kohlensäure in b kondensiert, so schmilzt man noch bei c ab. — Der Teil a, b, c ist in etwa natürlicher Größe gezeichnet.

Zur Demonstration wird das Röhrchen in ein einfaches Drahtgestell eingeklemmt und in eine starkwandige Proberöhre gebracht, die man im Projektionsapparat erwärmt bzw. abkühlt. Solche Röhrchen sind auch zur Ermittlung der kritischen Lösungstemperatur bequem^{57a}.

4. Zum Abkühlen von Mikroproben ist Chloräthyl sehr bequem. Man benutzt die für chirurgische Zwecke im Handel erhältlichen „Chloräthylstandflaschen“, kleine Spritzflaschen, die mit einem leicht zu betätigenden Ventil verschlossen sind. Man richtet den Strahl auf die abzukühlende Probe und erreicht bequem Temperaturen bis zu -20°C . Vgl. auch Fußnote 90 S. 51.

5. Soll der Inhalt eines Spitzröhrchens unter dem Mikroskop beobachtet werden, so bettet man den unteren Teil (in dem sich der Niederschlag befindet) in Wasser ein, um klarere Bilder zu erhalten. Hierzu kann man das Röhrchen mittels etwas Wachs

^{56a} Vgl. Praktikum S. 145.

⁵⁷ Über Vorrichtungen zum Erhitzen mikrochem. Proben vgl. etwa noch Donau, M. 33 (1912) 169, Pregl, O. M., 1. Aufl. 131 (1917).

^{57a} Vgl. H. Meyer O. A. 169, Fr. 54 (1915) 495.

auf einen Objektträger kleben, mit einem Tropfen Wasser benetzen und ein großes Deckglas (oder ein Stückchen eines dünnen Objektträgers) darüberlegen, wie Abb 12 zeigt. Bequemer ist eine kleine Cuvette, die man leicht herstellen kann, indem man auf einen gewöhnlichen Objektträger von 76 mm Länge Korkstückchen und Glasscheibchen mittels Canadabalsams (oder Marineleim, Siegelack usw.) aufgekittet⁵⁸. Ubrigens sind kleine Cuvetten auch im Handel erhältlich.

Natürlich können diese Vorrichtungen nur für schwache Vergrößerungen benutzt werden. Soll der Niederschlag bei starker Vergrößerung betrachtet werden, so nimmt man mittels eines Capillarrohrens eine Probe aus dem Spitzrohrchen heraus, überträgt sie auf den Objektträger und legt ein Deckglaschen auf.

6 Über Schalen und Tiegel ist im allgemeinen nicht viel zu sagen, jedenfalls ist ein entsprechender Vorrat an derartigen Gefäßen aus durchsichtigem und dunklem Glase (evtl. aus Quarz-

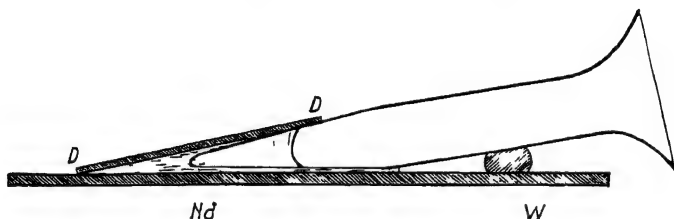


Abb 12 Beobachtung eines im Spitzrohrchen befindlichen Niederschlags unterm Mikroskop

glas) und Porzellan⁵⁹ unbedingt notwendig. Ihr Fassungsraum betrage $\frac{1}{2}$ bzw. 1, 3, 5 und 10 cm³. Zum Bedecken dienen (außer den Tiegeldeckeln) Uhrgläser von 20 mm Durchmesser. Auch von diesen sollen einige aus Quarzglas verfertigt sein. Sehr wünschenswert ist für viele Zwecke ein halbkugelförmiger Platinlöffel mit Stiel von etwa einem cm³ Fassungsraum.

7 Außer der gewöhnlichen Spritzflasche soll man kleine Spritzflaschen besitzen, die aus Proberohren oder Kolbchen von 25—50 cm³ Inhalt verfertigt werden, sie leisten namentlich beim Auswaschen der („quantitativen“) Niederschläge gute Dienste, da man doch nur wenig Flüssigkeit braucht, sie schnell erhitzen kann und da notigendfalls für jede Art von Waschflüssigkeit eine besondere Spritzflasche bereit bleibt.

Über „Mikrobecher“ folgen § 25 nähere Angaben.

8 Objektträger und Deckglaschen. Von den zweigängbaren Größen von Objektträgern (S 11) ist für mikrochemische

⁵⁸ Abbildung Methoden S 73

^{59a} Vgl. Tafner, Z w Mikrosk 28 (1911) 286, C 1912, I, 1052

Zwecke das englische Format vorzuziehen, da man auf einem und demselben Objektträger eine große Reihe von Reaktionen ausführen kann. Beim Erhitzen soll man, wenn möglich, die ganze Breite des Objektträgers mit dem (Mikro-) Flämmchen bestreichen, da das Springen dann nicht so leicht eintritt. Bei kriechenden Flüssigkeiten führt man den Objektträger so, daß der Tropfen vom Flämmchen umkreist wird. Beim Umkrystallisieren auf dem Objektträger ist rasches Arbeiten angebracht, damit nicht zu viel Lösungsmittel verdampfe, unter Umständen kann es gut sein, den Tropfen mit dem Deckglas zu bedecken, z. B. bei der Teichmannschen Probe.

Eine Anzahl Objektträger teilt man mittels des Schneiddiamanten der Länge nach in drei Teile („schmale Objektträger“), sie empfehlen sich für Erhitzungsversuche, man kann z. B. nach Scholler^{58b} Veraschungen (v. Schnitten usw.) durchführen, wenn man diese Objektträger im Sauerstoffstrom in einer kurzen Verbrennungsröhre erhitzt. Einige Objektträger werden gefirnißt, indem man sie mit einer dünnen Schichte Canada-Balsam-Xylolmischung überzieht und im Trockenkasten bei 60–70° so lange liegen läßt, bis das Harz bei gewöhnlicher Temperatur starr ist. Diese Objektträger dienen zum Arbeiten mit fluorwasserstoffhaltigen Lösungen. Auch ein paar gefirnißte Deckgläschen soll man vorrätig haben. Angenehmer als diese gefirnißten Gläser sind klare Celluloidplatten. Sehr erwünscht sind ferner einige Objektträger mit Hohlschliff und einige Objektträger mit aufgekitteten Glasringen. Solche Objektträger leisten namentlich bei Projektionsversuchen gute Dienste. Die Beschaffung eines (evtl. kleinen, z. B. 10 × 25 mm großen) Objektträgers aus Quarzglas ist sehr wünschenswert, ein Deckglaschen aus demselben Material ist kaum zu entbehren, im äußersten Fall wird man damit allem auskommen⁵⁹). Für gewisse Mikrodestillationsversuche benötigt man weitere Glasringe, wie sie erhalten werden, indem man von einem 15 mm weiten Glasrohr Stücke von etwa 10 mm Länge abschneidet und an den Enden eben schleift. Vgl. die „Gaskammer“ S. 41.

In die Notwendigkeit, Mikropreparate während des Erhitzen beobachten zu müssen, wird man verhältnismäßig selten versetzt sein. In diesem Fall können besondere Vorrichtungen benutzt werden, die das Mikroskop zum „Erhitzungsmikroskop“ machen. Die Heizung kann mittels eines Gasflämmchens oder mittels einer Heizspule erfolgen. Vgl. etwa Praktikum S. 148, 149, Methoden S. 148, Stahler-Tiede-Richter II, 2, S. 749.

§ 11. Einige weitere Ausrüstungsgegenstände.

1. Eine kleine Laboratoriumszentrifuge für Handbetrieb gehört zu den unbedingt notwendigen Behelfen, eine einfache Form

^{58b} B. 55 (1922) 2191. — Über Aschenskelette vgl. Molisch, Mikrochemie d. Pfl. S. 9.

⁵⁹ Neuestens dient „Pyrexglas“ zur Herstellung von Objektträgern, die erhitzt werden sollen, ich habe darüber noch keine Erfahrungen.

zeigt Abb 13 Zur Aufnahme der z B für Harnuntersuchungen bestimmten größeren Sedimentierrohrchen dienen metallische Hulsen, die gelenkartig an einem Querarm hängen

Die oben erwähnten Spitz- und kleinen Proberöhrchen können, in Papier eingedreht, in die großen Sedimentierrohrchen eingelegt werden. Weit bequemer ist es, für die kleinen Röhrchen einen besonderen Aufsatz anfertigen zu lassen, wie die Abbildung zeigt. Zur Verhütung von Unfällen stülpt man einen Mantel aus Stahlblech über das Gerät, viele Firmen liefern übrigens die Zentrifugen mit solchen Mänteln.

Für Arbeiten, die ein langeres Zentrifugieren erfordern, sind „elektrische“ Zentrifugen sehr wünschenswert. Sie werden in der Regel etwas

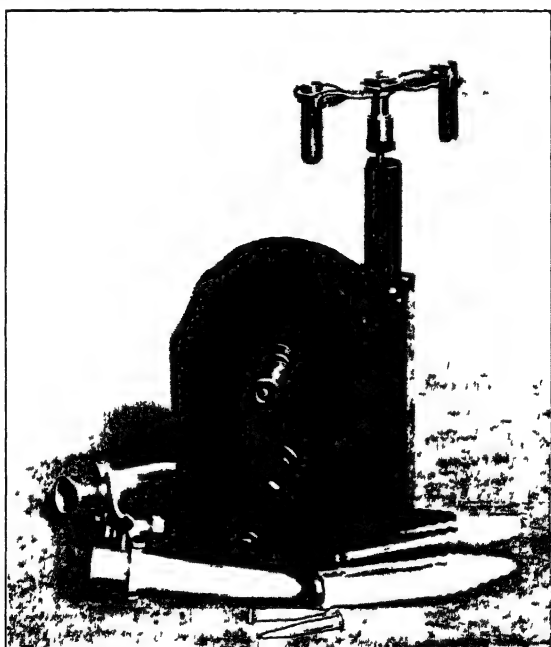


Abb 13 Zentrifuge

großer gebaut als die mit Handbetrieb und können z B vier oder acht Röhrchen, von denen jedes 20 cm³ faßt, aufnehmen.

Um die Zentrifuge zu schonen, ist es wichtig, daß stets für eine gleichmäßige Belastung der Arme gesorgt werde. Man bringt also z B ebensoviel Wasser in die leeren Zentrifugenröhrchen als Lösung in den zu zentrifugierenden enthalten ist.

Bei Angaben über die Zentrifuge versäume man nie, außer der Tourenzahl auch den wirksamen Halbmesser zu berücksichtigen, da Angaben über jene allein wertlos sind.

2. An weiteren Geräten braucht man notwendig einige Pinzetten, davon eine mit Platinspitzen („Platinpinzette“). Letztere,

sowie die kleinen Pinzetten sollen glatte, zahnlose Enden haben, bei den größeren Pinzetten ist dagegen die Zahnung zweckmäßig. Sehr erwünscht ist als Material dem Stahl vorzuziehen. Sehr erwünscht sind ferner 1 oder 2 Schubepinzetten, wie sie bekanntlich von den Chirurgen zum Abklemmen der Blutgefäße benutzt werden.

3 Weiters benötigt man ein paar in Glasrohren eingeschmolzene Platindrahte, von denen man einen spitz zufeilt („Platinnadel“), einen platt schlägt („Mikrospatel“). Von den Platindrahten ist unten beim Absatz „Dosierung der Reagenzien“ die Rede, ebenso vom „Ruhrhakchen“. Als „Piaparienadel“ benutzt man eine feine Nahnadel, die in einen Platindrahthalter, Federstiel oder dergleichen eingeklemmt, bzw. mittels Siegelacks eingekittet ist.

§ 12. Die Reagenzien, ihre Aufbewahrung, Reinigung und Dosierung.

a) Feste Reagenzien

werden zumal für die Behrens'schen Mikroreaktionen gebraucht, es ist sehr wünschenswert, einen Behrens'schen Reagenzienkasten (Abb. 14) zu besitzen, in dem etwa 150 Pulverrohren von 1 cm³ Fassungsraum mit (eingeschliffenem) Stopfstopfen untergebracht sind. Die Mehrzahl der Röhrchen ist aus Glas verfertigt, für ein paar besonders heikle Reagenzien, z. B. kaliumfreies Platinchlorid oder natriumfreies Uanilammonacetat, sind Quarzglasgefäße sehr wünschenswert, ebenso braucht man für Fluorammonium und Ammonsilicofluorid Röhrchen aus Hartgummi.⁶⁰

In der Lade des Kastchens können Gerätschaften aufbewahrt werden, wie Schälchen, Uhrgläser, Glasring, Platinloeffel, Spatel, Pinzetten, Platinnadel, Objektträger, Deckgläschen, Spitzrohren, Osen, ausgezogene Röhrchen, Filtercapillaren, Mikrofilter usw.

Die Reagenzien werden im gepulverten Zustand in die Röhrchen eingefüllt. Die Dosierung bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten, da man sich bald angewöhnt, die Größenordnung (Dzimalstelle) der auf der Platinnadel oder Mikrospatel hangenbleibenden Menge zu schätzen. Oft ist es zweckmäßig, das Häufchen an eine leere Stelle des Objektträgers zu bringen und die erforderliche Menge nach und nach dem traglichen Tropfen zuzusetzen.

b) Flüssige Reagenzien.

1 Flüssige Reagenzien sind bekanntlich leichter dem Verderben, d. h. der Verunreinigung durch Bestandteile des Gefäß-

⁶⁰ Behrens hat sich in dem Kastchen eine Art Reislaboratorium gedacht und z. B. auch Flüssigkeiten wie Salzsäure, Ammoniak usw. in das Inventar aufgenommen. Das mag für manche Zwecke angebracht sein, es ist aber für gewöhnlich unbequem, weil man viel mehr Mühe hat, das Kastchen sauber zu erhalten, und es ist nicht notwendig, weil man über diese Flüssigkeiten auf jedem Arbeitsplatz im chemischen Laboratorium verfügt. — Die oben angegebene Zahl von 150 (Gläsern) ist so hoch gegriffen, daß man außer den gewöhnlichen Reagenzien eine ganze Reihe spezieller Wünsche berücksichtigen kann.

materials und der Laboratoriumsluft ausgesetzt Ich benutze Reagenzienflaschen von 100 g Inhalt, die mit doppeltem Verschuß, Stopfel und Kappe, versehen sind Für besondere Zwecke sind einige Quarzglasflaschen sehr wünschenswert, und zwar ist farbloses, durchsichtiges Material dem truben Quarzglas vorzuziehen, da bei diesem die Verunreinigungen, die sich beim Schleifen in die freigemachten Hohlräume hineinbegeben, kaum herauszubringen sind⁶¹ Quarzgefäße werden bekanntlich durch Wasser und Säuren so gut wie nicht, durch Ammoniak merklich, durch Laugen erheblich angegriffen Silbergefäße dürfen zur Aufbewahrung von Wasser nicht geeignet sein⁶², dagegen ist gegen die Anwendung von Zinn, wie ich glaube, noch kein Einwand erhoben worden

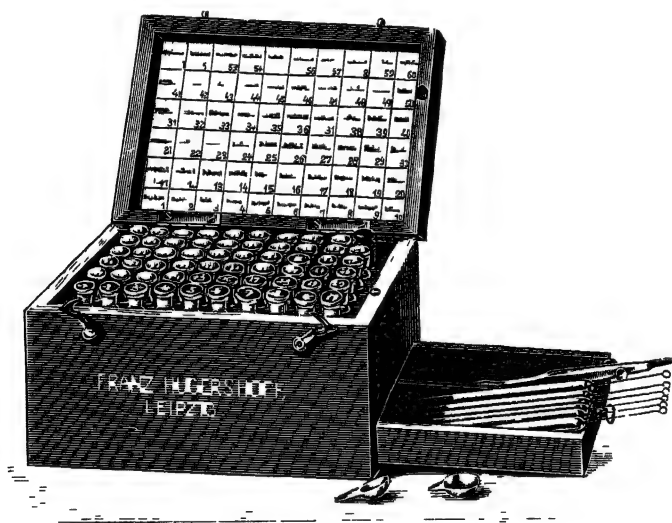


Abb 14 Behrensscher Reagenzienkasten

Auf die Verunreinigung, welche Flaschen mit eingeschli-
ttenen Stopfeln durch Abgabe von Glasstaub bewirken, ist bei
kolloidchemischen Untersuchungen mehrfach hingewiesen worden⁶³,
auch bei der Mikroanalyse kann der Glasstaub stören, z B in der
Spitze des „ausgezogenen“ Röhrchens (S 44) ein Sediment bilden
und damit eine Fällung vortauschen Um sicher zu gehen, ent-
nimmt man das Reagens stets dem Vorrat in der Flasche und
nicht etwa dem am Stopfel hangenden Tropfen, auch ist natürlich

⁶¹ Vgl W Lenz, Fr 52 (1913) 90

⁶² Honigschmid und Birckenbach haben festgestellt, daß Silber-
kühler silberhaltiges destilliertes Wasser liefern B 54 (1921) 1883

⁶³ Zsigmondy, Erkenntnis der Kolloide Jena 1905 — W Biltz,
Z physik Chem 58, (1907) 288

unnötiges Reiben beim Öffnen und Schließen des Standglases zu vermeiden. Ebenso wird man bei voraussichtlicher Wiederholung einer und derselben Reaktion auf dem Objektträger ein für allemal einen größeren Tropfen Reagens deponieren und ihm die kleinen Tropfen für den jeweiligen Teilbedarf entnehmen.

2 Zu Übungs- und Vergleichszwecken benötigt man Lösungen aller häufiger vorkommenden Ionen von annähernd bekannter Konzentration. Ob man dabei einprozentige oder zehntelnormale Lösungen verwendet, scheint mir nicht wesentlich. Ich ziehe die ersteren Lösungen vor, weil man durch einfachste Kopfrechnung aus der Tropfengröße auf das Gewicht des angewandten Ions schließen kann und weil die Empfindlichkeit der Mikroreaktionen bisher immer in Mikrogrammen⁶⁴ angegeben worden ist.

3 Zur Reinigung der Reagenzien durch Destillation benutzt W. Lenz⁶⁵ einen Apparat, der aus einem Jenaer Kochkolben von 1½ l Inhalt mit 15 cm langem Hals und daran anschließendem Quarzkühler aufgebaut wird. Man versetzt, sofern es sich um reines Wasser handelt, 1 l Wasser mit 10 g Kaliumbisulfat und 1 g Permanganat, läßt 12 Stunden stehen und destilliert hernach. Die ersten 100 cm³ dienen zum Ausspülen des schon vorher gut gereinigten Kühlers, die folgenden 300 cm³ werden (im Quarzgefäß) gesammelt. Das Kühlrohr ist 50 cm lang, mindestens 6 mm weit und von etwa 3/4 mm Wandstärke. Der Winkel, unter dem es gebogen ist, beträgt 60—70°, der kürzere Schenkel ragt mit dem schrag abgeschliffenen Ende mindestens 1,5 cm unterhalb des Verschlusskorkes frei in den Kolben⁶⁶. Der Kühlturm ist 25 cm lang. Für die Destillation der Säuren nimmt man kleinere Kolbchen, am bequemsten sind wohl Fraktionierkolbchen aus Quarzglas.

In der Regel wird es genügen, eine Partie reinsten Wassers vorrätig zu halten und die übrigen flüchtigen Reagenzien unmittelbar vor dem Gebrauch zu reinigen. Dies geschieht in einfacher Weise dadurch, daß man ein (Quarz-) Glasstäbchen zuerst in reines Wasser eintaucht und den hangengebliebenen Tropfen durch Einbringen in das Salzsäure-, Ammoniak- usw. Standglas mit dem betreffenden Gase sättigt.

Hat man kein reines Wasser vorrätig, so kann der [kalte] Glasstab wohl auch zuerst in den Dampfraum eines Gefäßes eingebracht werden, das zur Hälfte mit heißem destilliertem Wasser gefüllt ist. Da sich der Glasstab dabei aber schnell erwärmt, ist das Verfahren weniger empfehlenswert, es wird auch nur wenig verbessert, wenn man anstatt des Glasstabes ein mit kaltem Wasser gefülltes, enges, langes Probierrohrchen nimmt. Der oben erwähnte gesättigte Tropfen wird hernach auf den Objektträger abgetippt⁶⁷.

⁶⁴ 1 Mikrogramm = 0,001 Milligramm = 1 µg, oft wird auch die Abkürzung γ gebraucht. Vgl. Scheel: Die Naturwissenschaften, I, 921 (1913). Wie mir Herr Prof. Scheel kürzlich gutigst mitteilte, will man in der neuen Eichordnung zur Bezeichnung „µg“ zurückkehren.

⁶⁵ L. c.

⁶⁶ Besser als Kork ist natürlich eine Schliffverbindung.

⁶⁷ Über ein Verfahren, bei dem leicht größere Mengen von Kondensat erhalten werden können, siehe Fr. 54 (1915) 489 oder Methoden S. 123. Vgl. auch Behrens-Kley, M. A. 187.

Die so gereinigten Reagenzien hinterlassen beim Verdampfen auf dem gewöhnlichen Objektträger infolge der Löslichkeit des Glases stets einen mikroskopisch sichtbaren Rückstand, am Quarzglasobjektträger ist er meist unmittelbar kaum, bei Dunkelfeldbeleuchtung dagegen sehr gut wahrzunehmen. Stellt man in dieser Hinsicht noch weitergehende Anforderungen, so sind außergewöhnliche Vorsichtsmaßnahmen erforderlich.⁶⁸

Daß für besondere Fälle überhaupt besondere Vorkehrungsmaßnahmen notwendig sind, versteht sich. Für Halogenbestimmungen prüft Pregl⁶⁹ das Wasser, indem er 10 cm³ mit 5 Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitratlösung versetzt und 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Probe darf keine Opaleszenz zeigen. Die Vorratsflasche des Standgefäßes wird nach demselben Autor zur Abhaltung von Verunreinigungen mit einer Natronkalkrohre verschlossen. Salpetersäure destilliert er aus einer tubulierten Retorte unter Zusatz von Silbernitrat, zur Vermeidung des Stoßens leitet Pregl einen mit Sodalösung gewaschenen Kohlensäurestrom aus dem Kippschen Apparat mittels einer Capillare in die siedende Säure.

4 Die Dosierung der flüssigen Reagenzien erfordert größte Aufmerksamkeit. Man soll jedesmal überlegen, wie die Mengen bei der Makroreaktion zu nehmen waren und danach verfahren. Da man oft mit Tropfchen von einigen Kubikmillimetern arbeitet, bedeutet ein gewöhnlicher Tropfen, wie er von der Spritzflasche oder vom Flaschenhals abfällt, einen etwa zwanzigfachen Überschuß, d. h. eine Menge, die fast niemals notwendig ist und die in vielen Fällen den positiven Ausfall einer Reaktion verhindern kann!

Damit nun derartige Fehler (die gewöhnlichsten des Anfängers!) verhindert werden, wird die Menge des Reagens wie beim Arbeiten im größeren Maßstab entweder a) beiläufig abgemessen oder b) in ganz kleinen Mengen so lange hinzugefügt, bis ein bestimmter Erfolg erreicht ist.

a) Zum Abmessen der Reagenzien dienen entweder Capillarrohren oder Osen.

α) Die Capillarpipetten können für genaueres Arbeiten aus Thermometerrohr hergestellt werden. Man wagt sie mit Wasser aus (Ausguß!) und teilt z. B. zehn Milligramme in zehn Teile. Das Röhrchen sei etwa 15 cm lang und habe einen kreisrunden Hohlraum von $\frac{1}{8}$ mm Durchmesser.

Auch einige Meßpipetten von z. B. 2 cm³ Fassungsraum, in $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{50}$ cm³ geteilt, sind sehr wünschenswert.

Eine bequeme Pipettenform stellt Abb. 15 dar. Die Röhrchen fassen von der Mundung bis zur Marke M (Knöpfchen aus schwarzem Glas oder dergleichen) 0,02, 0,05, 0,1 und 0,2 cm³. Die Zahlen vermerkt man am weiten Teil.⁷⁰

Frei an der Lampe ausgezogene Capillarrohren genügen in den Fällen, wo man z. B. aus einem und demselben Röhrchen zuerst den Probetropfen austreten läßt, dann das verunreinigte

⁶⁸ Vgl. Siedentopf, Verh. d. D. Physik. Gesellsch. 12, Nr. 1 (1910).

⁶⁹ Pregl, O. M. 130.

⁷⁰ Vgl. A. Nagy, Die Pravatz-Spritze als Pipette. Mch. II (1924) 19.

Ende abbricht (und wegwirft) und schließlich das Reagens abmißt. Man kann dann leicht beurteilen, ob das letztere etwa denselben Raum einnimmt wie der Probetropfen oder einen vielfachen usw.

β) Die Osen werden aus Platindraht kreisrund zusammengebogen und mit einer Spur Gold so verlötet, daß das Ringlein geschlossen ist⁷¹. Man benutzt etwa drei Osen, von denen die größte vier Milligramm Wasser faßt, die mittlere ein Milligramm und die kleine 0,2 Milligramm. Für die größeren Osen dient Draht von 0,4 mm Dicke⁷², für die kleine soll er halb so stark sein. Die (inneren) Durchmesser der Osen betragen 3, 1,5 und 0,7 mm. Der Fassungsraum wird durch Auswägen kontrolliert. Natürlich schmilzt man die Osen an einen leichten Stiel an. Dazu dient z. B. ein dünnwandiges Glasröhrchen, in das man ein Zettelchen einschiebt, auf dem der Fassungsraum der Ose aufgeschrieben ist.

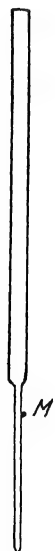


Abb 15
Pipettchen
von z. B. 0,05
cm³ Inhalt

Die Reinigung der Osen geschieht in der Regel, indem man sie der Reihe nach in Salzsäure 1:1, fließendes Leitungswasser und destilliertes Wasser einsetzt, wo man sie evtl. bis zum Gebrauch beläßt. Natürlich ist gegebenenfalls die Salzsäure durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. Unmittelbar vor dem Gebrauch ist die Ose auszuwaschen. Reinigungssäure und destilliertes Wasser befinden sich in Pulvergläsern, erstere kann sehr lange verwendet werden, letzteres ist natürlich öfter zu erneuern.

Beim Gebrauch der Osen ist zu beachten, daß die Tropfen nur dann gleichmäßig ausfallen, wenn man sie in derselben Weise der Lösung entnimmt. Man gewöhne sich z. B. an, die Ose in die Standflasche einzusenken und nicht allzusehr herauszuziehen, hierauf wird die Ose z. B. am Objektträger so oft abgetippt, bis sie leer ist; die nebeneinander befindlichen Tropfen werden zusammengestrichen. Ähnlich, wenn man mittels des Spitzröhrchens arbeitet (S. 30).

b) Um dem Probetropfen recht kleine Reagentmengen nach und nach zuzufügen, benutzt man das etwas abgeänderte Stengsche „Häkchen“ (Abb. 16), das aus einem Platindraht von 0,3 mm Durchmesser durch scharfes Umbiegen des einen Endes in einem spitzen Winkel leicht herzustellen ist. Am anderen Ende wird ein Glasstäbchen von 1½ mm Dicke angeschmolzen. Taucht man das Ruhrhäkchen in eine Lösung und zieht es nicht zu schnell heraus,

⁷¹ Man bringt ein winziges Körnchen reines Gold auf die Lotstelle und erhitzt im Bunsenbrenner.

⁷² Zum Messen der Dicke von Draht (und Blech) dienen „Mikrometer-Schraubenlehren“, die man in den Werkzeughandlungen erhält.

so bleibt in der Spitze des Winkels ein kleines Tropfchen, etwa 0,1 mm³, hängen, das man dann in die zu untersuchende Lösung einführt, durch Quirlen zwischen Zeigefinger und Daumen bewirkt man eine innige Vermischung von Reagens und Probetropfen. Die am Haken hängenbleibende Flüssigkeitsmenge ist ziemlich konstant, man kann auf solche Weise sogar rohe Titrierversuche machen

Abb 16 Ruhrhakchen

Bei sehr raschem Herausziehen des Ruhrhakchens aus dem Reagens bleibt ein größerer Tropfen hängen. Das Ruhrhakchen dient auch zum Durcheinanderquirlen nicht mischbarer Flüssigkeiten.

Um an Platin zu sparen, kann man in vielen Fällen Glasstaden (evtl mit einem Knöpfchen am Ende) benutzen, die man in größerer Menge gleich den Capillaren vorrätig hält und nach dem Gebrauch wegwirft. Eine Dosierung der Reagenzien ist aber mit ihnen nicht möglich.

c) Gasförmige Reagenzien.

1. Da für unsere Zwecke in der Regel nur ein sehr schwacher Gasstrom benötigt wird, kann man aus Ersparungsgründen anstatt des großen Kippschen Apparats andere einfache Vorrichtungen benutzen⁷³. Das Einleiten in eine / B im Spitzrohrchen befindliche Probe geschieht mittels einer fein ausgezogenen (0,1 mm \varnothing) Capillare.

Sehr oft kann man gasförmige Reagenzien zur Anwendung bringen, indem man den Objektträger mit dem Probetropfen nach abwärts auf die Mundung des Fläschchens legt, das die betreffende Lösung, z. B. konzentrierte Salzsäure, Bromwasser, Ammoniak, Schwefelammonium usw. enthält. Dabei ist natürlich darauf zu achten, daß nicht etwa Verunreinigungen aus dem Probetropfen ins Reagens gelangen. Man wird also hier für z. B. eine besondere Flasche reservieren.

2. Die Gaskammer⁷⁴. Auf einen Objektträger I (Abb 17) bringt man einen oben und unten eben geschliffenen Glasring R von etwa 15 mm Weite und 5—15 mm Höhe, ein Objektträger II (oder ein Deckglaschen) schließt die Kammer ab. Die Reagenzien, die das gewünschte Gas entwickeln, kommen auf den Boden, der Tropfen, auf den es wirken soll, hängt am Deckel der Kammer.

Brunswik benutzt anstatt Ring und Boden ein abgeschliffenes Apothekerglaschen von 5 mm Höhe und 14 mm Durchmesser. Vor dem Gebrauch sind die Ränder des Ringes leicht mit Vaselin einzufetten.

⁷³ Abb im Praktikum S 27

⁷⁴ Molisch, Mikrochemie der Pflanze 65 (Jena 1921) — Brunswik Wiener Akad. Berichte, math.-nat. Kl., I 130, S 383 (1922)

Die Gaskammer dient auch als Mikroexsiccator für qualitative Zwecke. Als Trockenmittel verwendet man z. B. ein linsengroßes Stück Chlorcalcium. Ebenso kann sie selbstverständlich angewandt werden, wenn eine Probe lange Zeit feucht gehalten werden soll.

Eine andere einfache Gaskammer besteht aus einem Probe- (Spitz-) Röhrchen, das mittels eines Korks verschlossen wird. Den Probetropfen bringt man in eine Platin- (Glas-) Öse, die im Kork steckt. Um das Überspritzen von Flüssigkeitstropfen zu verhindern, kann im Probieröhrchen ein Wattebausch, in der Gaskammer ein Scheibchen Filterpapier in halber Höhe angebracht werden.⁷⁵

An dieser Stelle sei der Mikro-Exsiccator von Schroeder van der Kolk^{75a} erwähnt. Man bringt ein Tropfen konzentrierte Schwefel-

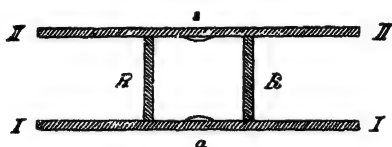


Abb 17 Gaskammer

säure in einen hohlgeschliffenen Objektträger und das auszutrocknende Objekt auf das Deckglas, mit welchem der Hohlsliff verschlossen wird. Die Wassercntziehung geht in einigen Augenblicken vor sich und man wird deshalb auf diese Weise z. B. nur selten brauchbare Kryställchen von hygroskopischen Substanzen gewinnen können. Auch kann die Gaskammer benutzt werden, um durch Veränderung des Lösungsmittels Krystallbildung zu begünstigen. Chamot^{75b} erhält z. B. schöne Gipskrystalle, indem er den Probetropfen in eine Alkoholatmosphäre (Papierstreifen mit Alkohol getränkt am Boden der Kammer) bringt.

Oft kann man (zumal bei quantitativen Versuchen) durch Aufblasen eines Luftstromes, der mit dem betreffenden Gas geschwängert ist, gute Erfolge erzielen.^{75c}

§ 13. Die Behandlung der Niederschläge.

Die Trennung von Niederschlag und Lösung kann in sehr verschiedener Weise erfolgen, namentlich gibt es eine große Zahl von Mikrofiltrationsmethoden. In der Regel wird eines der folgenden Verfahren zum Ziel führen.

a) Das Abschleppen

empfiehlt sich, wenn man Niederschlag und Lösung schnell am Objektträger trennen will. Es wird so bewerkstelligt⁷⁶, daß man mittels Platinnadel oder Glasfaden die Lösung vom Niederschlag abzieht, indem man den klaren Teil des Tropfens unter maßiger

⁷⁵ Mayrhofer benutzt zum selben Zweck eine Art Doppelkammer
Az 7

^{75a} Z. wiss. Mikroskopie XI (1894) 419

^{75b} Chem. Microscopy 305

^{75c} A. Benedetti-Pichler, Fr. 64 (1924) 409

⁷⁶ Behrens-Kley, M. A. S. 15

Neigung des Objekttragers nach und nach zur Seite zieht, die abgezogenen Teile des Tropfens werden durch eine Art kreisförmiger Bewegung zu einem größeren Tropfen erweitert und dadurch die Flüssigkeit vom Niederschlag möglichst vollständig getrennt. Zugleich wird der Objektträger mehr und mehr steil gestellt. Ob ein Niederschlag für dieses Verfahren geeignet ist, sieht man in der Regel beim Einführen der Nadel in die Flüssigkeit: verteilt er sich hierbei sofort auf den auseinandergezogenen Tropfen, so ist das Abschleppen nicht angebracht, bleibt der Niederschlag aber ruhig an seinem Platze, so hat man Aussicht auf Erfolg. Er wird sich zumal einstellen bei schweren, kasigen Niederschlägen (Kalomel), bei solchen, die am Glase haften (metall. Quecksilber) oder die recht grobe Flocken bilden (Eisenoxydhydrat). Behrens empfiehlt zur Erleichterung des Abschleppens, die Lösung, welche den Niederschlag enthält, abzudampfen und dann mit dem Lösungsmittel auszuziehen.

b) Das Absetzen und Ausschleudern im Spitzröhrchen ist in der Regel das einfachste und sauberste Verfahren der Niederschlagsabscheidung. Bei sehr schweren Fällungen, z. B. durch Hitze und Schütteln (Ruhrhakchen¹⁾) geballtem Chloisilber, genügt kurzes Stehenlassen des Spitzröhrchens, um den Niederschlag zum Sedimentieren zu bringen. Meist erreicht man dasselbe Ziel durch kurzes Zentrifugieren, und es ist hierauf nur die klare Lösung mittels einer fein (Lumen 0,2 mm) ausgezogenen Pipette oder mittels eines capillaren Hebers abzuziehen.

a) Im ersten Fall senkt man die capillare Pipette bis unmittelbar über den Niederschlag in den Tropfen (vgl. Abb. 20) ein und neigt Spitzröhrchen und Pipette nach und nach vorsichtig bis etwa zur horizontalen Lage. Oft kann man sogar die Mundung des Spitzröhrchens nach abwärts senken, ohne Niederschlag in die Pipette zu bringen. Ist er von der Lösung möglichst vollständig befreit, so bläst man diese in ein zweites Spitzröhrchen, fügt Waschmittel zum Niederschlag, quirlt mit dem Ruhrhakchen, zentrifugiert wieder usw.

b) Im zweiten Fall, d. h. bei Anwendung eines capillaren Hebers, nimmt man das Spitzröhrchen in die linke Hand und in die rechte eine \sqcap -förmig gebogene Capillare von etwa 0,75 mm Lumen, deren rechter Ast sich in dem (leeren) Spitzröhrchen befindet, wo die Lösung gesammelt werden soll. Beim Eintauchen des Hebers beginnt

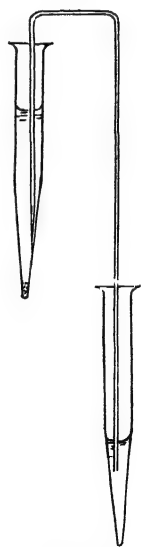


Abb. 18
Trennung von
Lösung und
Niederschlag
mittels des
capillaren Hebers

das Überstromen in das zweite Spitzrohrchen. Notigenfalls neigt man das Spitzrohrchen entsprechend. Wenn man den linken (kurzeren) Ast des Hebers zu einer Spitze von etwa 0,2 mm Lumen ausgezogen hat, so bleibt er auch nach dem Herausnehmen aus der Lösung gefüllt und man kann ihn immer wieder verwenden, d. h. so lange, bis das Auswaschen vollendet ist. Während das Spitzrohrchen (links) zentrifugiert wird, stellt man das Rohrchen rechts, in dem man das Waschwasser sammelt, mit dem Heberchen z. B. in den Block Abb 8, vgl. Abb 18.

Die Versuchsanordnung wird auch zum Ausschütteln verwendet, s. § 37.

Soll der Niederschlag getrocknet werden, so ist die Vorrichtung Abb 9, S. 31 anzuwenden.

Bei sehr kleinen Flüssigkeitsmengen kann es zweckmäßig sein, das Gefäß, mit dem man arbeitet, nicht oft zu wechseln, dieser Gedanke liegt dem Arbeiten mit dem „ausgezogenen Rohrchen“ zugrunde, wovon jetzt die Rede sein soll.

c) Niederschlagsbehandlung im ausgezogenen Rohrchen

Die notwendigen Rohrchen von 1–2 mm innerem Durchmesser werden für gewöhnlich aus gut gereinigtem Biegerohr ausgezogen und in Längen von 30–40 cm bis zum Gebrauch aufbewahrt. Man verwendet sie im allgemeinen nur einmal, da die Reinigung zuviel Zeit kostet. In besonderen Fällen können Quarzglascapillaren notwendig sein — Folgende Manipulationen kommen am häufigsten vor:⁷⁷

1. Soll eine Lösung aus einer Capillare I (Abb 19) in eine andere Capillare II überfüllt werden, so ist dies durch eine einzige Kurbedienung zu erreichen, wenn man die beiden Rohrchen in der skizzierten Zusammenstellung in die Zentrifuge bringt.

2. Soll die über einem Niederschlag befindliche Lösung im Rohrchen I (Abb 20) abgehoben werden, so bedient man sich einer improvisierten Pipette II, die sich bei entsprechendem Neigen des Systems in der Regel tadellos mit der klaren Lösung füllt. Manchmal wird es allerdings vorkommen, daß Spuren des Niederschlags nach II gelangen, man kann sich helfen, indem man zum Beispiel II bei a am Zündflämmchen zuschmilzt, hierauf wird die Lösung gegen das Ende a geschleudert, dann schließt man bei b und treibt den Niederschlag hier in die Spitze. Öffnet man hierauf a durch Abnehmen der Kappe und schneidet endlich noch die Spitze b ab, so ist die Lösung blank. Wir wollen weiter annehmen, daß sie noch mit einem Reagens zu versetzen sei. Hierzu wird das Ende b in den auf dem Objektträger befindlichen Tropfen getaucht, während man a mit dem Finger verschlossen hält. Durch entsprechendes Lufteinlaßn läßt man die notwendige Menge eintreten. Soll die Flüssigkeit nun noch gemischt werden, so schmilzt man wieder beiderseits zu und zentrifugiert einigemal in gewendeter Lage. (Daß die Rohrchen notigenfalls an den zuzuschmelzenden Stellen mittels eines Wassertropfchens, das man noch zur Lösung

⁷⁷ Fr 54 (1915) 493

schleudert, gereinigt werden können, braucht wohl kaum erwähnt zu werden) Alle diese Manipulationen nehmen wenig Zeit in Anspruch

3 Wir wollen weiter voraussetzen, daß sich bei dem Vermengen der Lösungen neuerdings ein Niederschlag gebildet habe Er wird mittels der Zentrifuge in die Spitze geschleudert und unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung untersucht Manchmal wird es zweckmäßig sein, die Lösungen nicht rasch zu vermengen, sondern gegeneinander diffundieren zu lassen Man kann dann in den Capillaren gut erkennbare Mikrokristalle gewinnen⁷⁸, deren Beobachtung in der Wanne (Kuvette) S 33 erfolgt — Natürlich können die Capillaren im zugeschmolzenen Zustand als Belegmaterial aufbewahrt werden

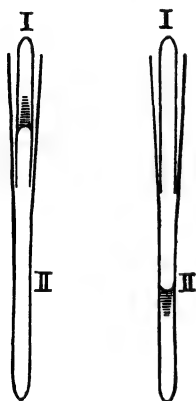


Abb 19 Umtüllen

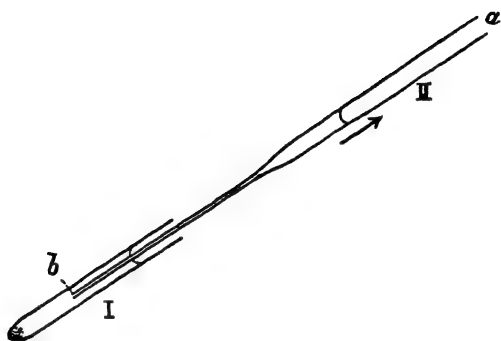


Abb 20. Abziehen der klaren Lösung

4 Daß man die Niederschläge auf Grund der angegebenen Verfahren auch waschen und auf ihr Verhalten zu Lösungsmitteln prüfen kann ist ohne weiteres einleuchtend

5 Soll eine Probe erhitzt werden, so verfährt man mit dem (evtl zugeschmolzenen) Röhrchen nach S 32

6 Wenn ein Niederschlag unvollkommen sedimentiert weil Teilchen desselben hartnäckig an der Oberfläche verweilen, so hilft in der Regel das bekannte Mittel des Zusatzes von etwas Alkohol

d) Das Filtrieren

1 Ein sehr bequemes Filtrierverfahren, bei dem man auf dem Objektträger arbeitet, ruht von Hemmes⁷⁹ her Man bringt (Abb 21) neben den zu filtrierenden Tropfen ein rechteckiges oder trapezförmiges Stückchen aus lockerem, dickem Filtrierpapier, von höchstens 8—10 mm Länge Auf den schmalen

⁷⁸ Vgl Riesentfeld, Anorgan-chem Praktikum, 2 Aufl, Leipzig 1910, S 175

⁷⁹ Hemmes, Mikrochemische Glasanalyse Recueil de Travaux chim des Pays-Bas (II) 16 (1898) 369 Sonderabdrucke vergliffen Vgl auch A Grutterink, Beiträge zur mikrochemischen Analyse einiger Alkaloide usw Diss Rotterdam 1910 W J Diddin, C 1896, I, 507

Teil bringt man das schon eben geschliffene⁸⁰ Ende einer kleinen Pipette, an deren oberem Ende mittels eines in den Mund geführten Schlauchs gesaugt wird. Zu beachten ist, daß die Pipette nur mit leichtem Druck auf das Papier gepreßt werde und daß sich das untere Ende schon an das Papier anschmiege. Bei sehr kleinen Mengen und engem Rohichen ist das Saugen mit dem Munde überflüssig, es genügt die capillare Saugwirkung.

Über das Auswaschen der Niederschläge ist kaum mehr Näheres zu sagen, man wird in der Regel mit wenigen Tropfen das Auslangen finden. Wird das Filtrat nicht gebraucht, so kann man oft auch nur durch wiederholtes Anlegen eines Papierstreifchens an den feuchten Niederschlag das Ziel erreichen. Man bringt danach wieder einen Tropfen Wasser auf den Niederschlag usw.

Ein sehr einfaches und ausgezeichnetes Verfahren besteht darin, daß man das Ende eines Capillarrohrchens mittels eines

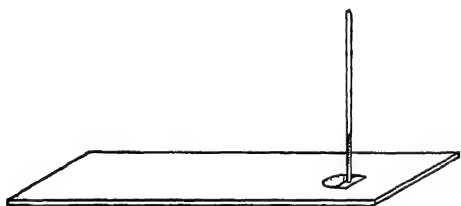


Abb 21 Filtrieren nach Hennes

sauberen Watte- oder Asbestbauschchens verschließt, in die trübe Lösung einsenkt und notigendfalls mit dem Munde saugt, das klare Filtrat steigt im Rohichen auf und kann daselbst weiter verarbeitet oder nach Entfernung des Bauschchens (Abschneiden des betreffenden Rohrendes) durch Ausblasen entleert werden.

2 Von den zahlreichen sonstigen Filtriermethoden erwähnen wir die von Strzyzowski⁸¹. Er benutzt kleine Glastrichter, die in fünf Größen angefertigt werden.

Die Trichterchen (Abb 22) sind bei A etwas verengt, oberhalb dieser Verengung werden sie unter Zuhilfenahme eines Drahtes mit gereinigtem Asbest (oder mit Watte) gefüllt. Die Höhe der Asbestlage beträgt 1—3 mm, der Pfropfen darf nicht allzu stark in die Trichteröffnung eingepreßt werden. Der Asbest

⁸⁰ Nach N. Schoorl, Privatmitteilung, in vielen Fällen genügt ein eben abgebrochenes Ende, wie man es nach dem Ritzen mit dem Glasmesser erhält. — Eine Abänderung des Verfahrens ruht von Häßler her. Dennstedt, B. 44 (1911) 26.

⁸¹ Osterr. Chem.-Ztg. 1913, 123. Bezugsquelle für die Trichter: F. Hegershoff, Leipzig, Carolinenstraße.

wird mit Salzsäure und Wasser gut ausgewaschen, wobei man sich ebensoviel des gleich zu erwähnenden Zentrifugierens, wie auch einer gewöhnlichen Saugvorrichtung bedienen kann. Hierauf bringt man das Trichterchen nach Abb 23 in ein Probe- oder Spitzrohrchen, beschickt den Trichter mit der zu filtrierenden Flüssigkeit und zentrifugiert zuerst bei kleiner, dann bei nach und nach möglichst gesteigerter Geschwindigkeit. Es empfiehlt sich, zwischen Trichterchen und dem Rand des Proberohrchens ein Papierscheibchen oder dergleichen zu bringen, damit jenes nicht durch einen starken örtlichen Druck gesprengt wird. Meist erhält man schon bei der ersten Filtration ein klares Filtrat, evtl. kann natürlich ein zweites Mal filtriert werden. Zum weiteren

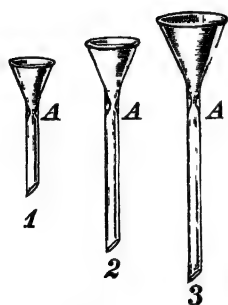


Abb 22 Strzyzowski's Trichter



Abb 23 Trichterchen nebst Auftanggefäß
im großen Spitzrohrchen der Zentrifuge
W=Wasser F = Filtrat

Verarbeiten des Filtrats benutzt man haarfein ausgezogene Pipetten. Selbst Flüssigkeitsmengen von 5 mm^3 können filtriert werden und die vom Filter zurückgehaltene Menge beträgt in diesem Falle nur etwa 10% vom Aufgegossenen.

Die Trichterchen können leicht durch Zusammenfallenlassen eines „ausgezogenen Röhrchens“ hergestellt werden. Als Heizquelle dient das Zündflämmchen des Bunsenbrenners. — Unter Umständen kann es zweckmäßig sein, das Trichterchen unten zuzuschmelzen. Man schneidet dann nach dem Auswaschen des Niederschlags den unteren Teil des Trichterchens ab und verfährt im übrigen wie beim „ausgezogenen Röhrchen“ angegeben worden ist. Sehr kleine Tropfen bringt man mitsamt dem Röhrstück, in dem sie sich befinden, vor dem Zentrifugieren (Mundung natürlich nach unten), in das Strzyzowski'sche Filter.

Über Mikroultrafiltration s. A. Thiessens Arbeit ^{81a}

^{81a} C 1924, I, 73

§ 14. Schmelzpunktsbestimmung⁸².

1 Allgemeines Es sollen hier die Methoden besprochen werden, welche vorwiegend für die Identifizierung organischer Stoffe ausgearbeitet worden sind. Diese Methoden sind zwar nicht von idealer Genauigkeit, reichen aber für die Zwecke des Chemikers aus.⁸³ Die Substanz wird meistens in ein Capillarrohchen gebracht, neben einer Thermometerkugel erhitzt und als Schmelzpunkt jene Temperatur notiert, wo die Substanz nach der Meniscusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Einige Substanzen verflüssigen sich zunächst zu einer trüben Schmelze, welche doppelbrechend ist und erst bei einer weiteren, höheren Temperatur klar und isotrop wird.

Man nennt den Schmelzpunkt konstant, wenn er sich bei weiterer Reinigung der Substanz, z. B. durch Umkrystallisieren, nicht mehr verändert, hierbei ist es oft vorteilhaft, das Lösungsmittel zu wechseln. Kleine Mengen von Verunreinigungen können den Schmelzpunkt oft bedeutend beeinflussen, in der Regel wird er hierbei erniedrigt, manchmal aber auch erhöht. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn die Verunreinigung mit der Substanz isomorph ist und selbst einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Unter solchen Umständen kann es zweckmäßig sein, zur Prüfung auf Reinheit eine fragliche Substanz mit der betreffenden reinen Substanz zu vermengen und den „Mischschmelzpunkt“ zu ermitteln.

In vielen Fällen ist es wünschenswert anzugeben, wie rasch erhitzt worden ist, d. h. um wieviel Grade in der Minute. So erhält man bei manchen Chlorplatinaten wegen der beginnenden Zersetzung nur dann vergleichbare Resultate, wenn die Erhitzung rasch vorgenommen wird.⁸⁴ In der Regel soll aber langsam erhitzt werden, sobald man in die Nähe des Schmelzpunktes kommt, so daß das Thermometer nur um einige Zehntelgrade in der Minute steigt (Wegscheider, l. c.).

Krystallwasser- (alkohol- usw.) haltige Substanzen müssen im allgemeinen vor der Bestimmung entwässert werden. Es kommt aber auch vor, daß sowohl die wasserhaltige wie die wasserfreie Substanz ihren besonderen charakteristischen Schmelzpunkt zeigen. Ist ein Schmelzpunkt „unscharf“, so deutet dies oft, aber nicht immer, auf das Vorliegen eines Substanzgemisches.

2 Ausführung Die Capillarrohchen sollen aus resistantem Glas⁸⁵ hergestellt und sorgfältig gereinigt, namentlich auch getrocknet werden. Der innere Durchmesser betrage $\frac{3}{4}$ —1 mm, die Wand sei dünn. Zweckmäßig erhitzt man ein 5 mm weites Glasrohr unter fortwährendem Drehen im raschenden Bunsen-

⁸² Wesentlich nach H. Meyer, O. A. 117. Bequeme Tabellen f. Siedepunkte und Schmelzpunkte (steigend geordnet) Rosenthaler, 940.

⁸³ Vgl. R. Wegscheider, Ch. Z. 29 (1905) 1224 — H. Landolt, Z. phys. Ch. 4 (1889) 349.

⁸⁴ M. Conrad und W. Epstein, B. 20 (1887) 162, Pechmann und Mills, B. 37 (1904) 3835.

⁸⁵ Über Beeinflussung des Schmelzpunktes durch den Alkaligehalt des Glases vgl. W. Dieckmann, B. 49, 2203 (1916).

brenner und zieht dann außerhalb der Flamme rasch aus. Ebenso stellt man sich massive Fäden dar, welche eben in die Capillaren passen. Die Röhrchen werden in Stücke von 3 cm Länge geschnitten und an einem Ende zugeschmolzen. Das andere soll eine gerade Schnittfläche zeigen, damit das Einfüllen leicht vor sich gehe. Außerdem sucht man einen Glasfaden aus, der in das Röhrchen paßt. Als Badflussigkeiten werden empfohlen:

Paraffinol

Schwefelsäure

Diphenylamin (Schmelzp 54° , Siedep 302° ,

Schwefelsäure + Kaliumsulfat (7/3) { Schmelzp bei Zimmerwärme,
Siedep über 325°

Schwefelsäure + Kaliumsulfat (6/4) { Schmelzp bei $60-100^{\circ}$,
Siedep über 365°

Chlorzink (Schmelzp 262°C)

Silbernitrat (Schmelzp 159°C)

Kaliumnatriumnitrat (54,5% KNO_3 , Schmelzp 218°C)

Die Substanz wird in der Achatschale fein gerieben, mittels des offenen Capillarenendes eingeschaufelt, mittels des Glasfadens auf den Grund des Röhrchens geschoben und daselbst festgestampft, bis die Schicht eine Höhe von etwa 2 mm erreicht. Mittels Gummilösung oder Speichel klebt man hierauf das Röhrchen so an das Ende des (kontrollierten) Thermometers, daß sich die Substanz in der Höhe der Quecksilberkugel befindet, welche möglichst kurz sein soll. Das Röhrchen sei rechts oder links von der Skala.

Hinter dem Schmelzpunktsapparat bringt man eine passende Lichtquelle an, damit der Moment der Meniscusbildung genau festgestellt werden kann. Vor der Bestimmung soll das Verhalten der Substanz beim Erhitzen auf der Platinspatel geprüft werden, damit man eine beiläufige Vorstellung von der Höhe des Schmelzpunktes erhält und bei explosiven Substanzen entsprechende Vorsicht beobachten, bzw. besondere Apparate benutzen kann.⁸⁶

Der so erhaltene Schmelzpunkt ist der unkorrigierte. Er ist darum nicht richtig, weil die Quecksilberthermometer bekanntlich unter der Voraussetzung verfertigt werden, daß der ganze Quecksilbertaden die Temperatur der „Kugel“ besitze, was hier natürlich nicht der Fall sein kann. Ist die Temperatur des herausragenden Fadens kleiner, z. B. t_0 , so ergibt sich die korrigierte Temperatur nach der Formel:

$$\text{korrig. Temp} = 0,000156 \alpha (t - t_0) + t$$

Dabei bedeutet t die abgelesene Schmelztemperatur, t_0 die Temperatur des herausragenden Fadens, α die in Graden ausgedruckte Länge dieses Fadens (0,000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase).

Um t_0 annähernd zu bestimmen, benutzt man ein zweites Thermometer, dessen Kugel an die Skala des ersten so angelegt wird, daß die erstere sich etwa in der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens befindet.

⁸⁶ Über verschiedene andere Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, z. B. bei hohen Temperaturen und unter dem Mikroskop, vgl. Stahler-Tiede-Richter II, 2, S. 752.

Ubrigens gibt es auch Tabellen, die die Temperaturkorrektur unmittelbar abzulesen gestatten⁸⁷

3 Bei kostbaren Substanzen kann es sich empfehlen, das Umkrystallisieren im Schmelzpunktsröhrchen vorzunehmen. Das Verfahren ist das folgende⁸⁸

Zuerst kann die Substanz im Röhrchen getrocknet werden. Zu diesem Zweck schiebt man in das die Substanz enthaltende Röhrchen eine Luftzuführungscapillare a (Abb 24) von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mm Außendurchmesser, die zweckmäßig bei b in einen recht stumpfen Winkel gebogen ist, so daß sie, als Feder wirkend, beim Einschieben in das Schmelzpunktsröhrchen dieses ohne zu brechen festhält. Im oberen, nicht verengten Teil ist das Rohr etwa 6 mm stark, auch ist es im Sinne der Abbildung gebogen und bei c mittels einer Retortenzange festgeklammert, die zum Beispiel auf demselben Stativ sitzt, das auch das Schwefelsäurebad und das Thermometer trägt. Das Ende d ist mittels eines Gummischlauchs mit einer Schwefelsäurewaschflasche und einem Luftgasometer oder Gebläse verbunden. Bei e befindet sich ein Asbeststopfen (Luftfilter)⁸⁹

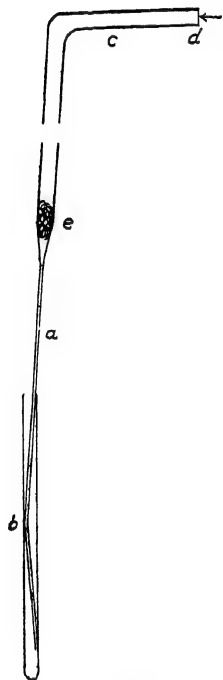


Abb 24 Trocknen der Substanz im Schmelzpunktsröhrchen

Nach Zusammenstellung des Apparates leitet man den getrockneten Luftstrom über den Kristallbrei bzw. das Pulver, während die Temperatur des Bades bis 100° steigt, trocknet dann noch 5 Minuten lang bei dieser Temperatur, stellt hierauf den Luftstrom ab und steigert langsam unter Ruhigen des Bades bis zum Schmelzpunkt.

Zum Umkrystallisieren bringt man durch Ansaugen oder mittels einer feinen Capillare die erforderliche Menge des Lösungsmittels in die Schmelzpunktsröhrchen und schleudert es in das geschlossene Ende. Das Umkrystallisieren geschieht im zugegeschmolzenen Röhrchen, man schließt also das offene Ende und bringt das Röhrchen in eine leere Proberöhre, die als Schutzrohr und Luftbad zu dienen hat. Bestreicht man sie mittels einer Bunsenflamme, so wird es in der Regel gelingen, eine klare Lösung zu erzielen. Wenn sich Lösungsmittel im oberen Teile kondensiert, schleudert man es rasch durch eine einfache Handbewegung zur Lösung, welche beim Abkühlen, d. h. beim Herausnehmen des Röhrchens aus der Eprouvette krystallisiert. Geschieht dies nicht, so können zwei Ursachen vorliegen. Entweder ist die Lösung unterkühlt, man kühlt sie weiter ab, indem man etwas Watte umwickelt und

Ather auftraufelt. Oder man hat zuviel Lösungsmittel genommen. Dann muß die Lösung etwas konzentriert werden, was so geschieht, wie oben das Trocknen beschrieben wurde. Um eine hübsche Krystallisation zu erhalten, ist es dann zweckmäßig, nochmals das Röhrchen zu schließen und wie früher umzukrystallisieren.

Um den Krystallbrei hierauf von der Mutterlauge zu trennen, drückt man ihn zunächst mittels eines Glasstabchens etwas zusammen, zentrifugiert

⁸⁷ H Meyer, O A 149 ff

⁸⁸ A Fuchs, M 43 (1922) 129

⁸⁹ Das Schmelzpunktsröhrchen ist in der Abbildung verkürzt gezeichnet.

dann, entfernt die Mutterlauge mittels einer feinen Capillare (die natürlich durch Ausblasen z B auf einen Objektträger entleert werden kann, woselbst noch Mikroreaktionen möglich sind) und wiederholt das Drücken, Zentrifugieren und Absaugen einige Male. Dann wird wieder getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt. Um weniger Zeit zu verlieren, hat man das Schwefelsaurebad nicht völlig abkühlen gelassen. Das angegebene Verfahren wird so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt konstant ist. Zu weiterer Kontrolle wird (vgl die Mischprobe ausgeführt man setzt dem gewonnenen Produkt etwas reines Präparat zu, mischt z B durch vorsichtiges Zusammenschmelzen und bestimmt den Schmelzpunkt neuerdings, er darf sich nicht verändert haben.

Beim Umkrystallisieren im Schmelzpunktsröhrchen muß die Lösung mitunter filtriert werden, z B wenn sie mittels Tierkohle entfärbt werden soll. Dies ist unter Anwendung eines Asbestfilters leicht möglich. Man verjüngt zu diesem Zwecke, nachdem genügend Lösungsmittel zugegeben ist, das Röhrchen oberhalb der Lösung und gibt ober der Verjüngungsstelle einen kleinen Pfropfen ausgeglühter Asbestwolle, der an das Röhrchen angeschmolzen wird. Die heiße Lösung wird nun entweder durch Zentrifugieren in einem heißen Flüssigkeitsbad filtriert oder durch Erhitzen über einem Mikrobrenner. Dazu legt man das Röhrchen mit dem Teil a nach oben in eine Eprövette (Abb 25, II) und erhitzt den Teil mit der Lösung in horizontaler Lage. Die Lösung kommt dadurch zum Sieden und die Dämpfe drücken sie durch das Filter. Um zu verhindern, daß sie wieder in den Teil a zurücksteigt, führt man mit der noch heißen Proberröhre in freier Hand eine rasche Schleuderbewegung aus (vgl den Pfeil in II) wodurch die Lösung definitiv in den Teil b des Röhrchens gebracht wird. Diese zweite Arbeitsweise hat den Vorzug, daß sie viel schneller zum Ziele führt als das Zentrifugieren. Sie empfiehlt sich besonders bei schwerlöslichen Substanzen. Nach dem Filtrieren wird der Teil a über dem Asbestpfropfen abgenommen. — Es gibt Substanzen von denen man 2—3 mg bis zu zehnmal umkrystallisieren kann. Über eine sehr brauchbare Methode zur Mikrobestimmung von Schmelz- und Übergangspunkten vergleiche Vorländer und Haberland.⁹⁰

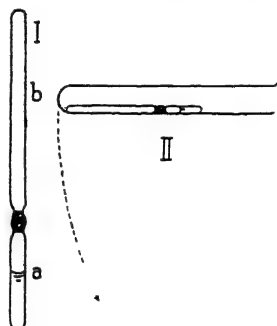


Abb 25 Umkrystallisieren im Schmelzpunktsröhrchen

§ 15. Siedepunktsbestimmung, Fraktionierung, Destillation.

I Siedepunktsbestimmung⁹¹

Aus gut gereinigtem Biegeröhr stellt man durch wiederholtes Ausziehen eine Anzahl Röhrchen I (Abb 26) her, die 7—10 cm lang sind und bei einem äußeren Durchmesser von 0,6—1,2 mm eine Wandstärke von etwa 0,1 mm besitzen. Die Röhrchen sind beiderseits offen und das eine Ende ist zu einer recht feinen (siehe unten), etwa 2 cm langen Spitze verengt. Taucht man

⁹⁰ D Vorländer, Chem Krystallographie der Flüssigkeiten (Leipzig 1924) S 59, B 58 (1925) 1802, 2652, daselbst auch Beschreibung eines Kühl-Polarisations-Mikroskops

⁹¹ M 38 (1917) 219

diese in einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, so steigt er langsam auf, und zwar soll die erforderliche Substanzmenge von z B einem Kubikmillimeter mindestens den verjüngten (kegelförmigen) Teil anfüllen. Hierauf wird das Ende der capillaren Spitze durch Ausziehen oder auch wohl durch bloße Berührung mit einem Flämmchen zugeschmolzen. (Der winzige Verlust, den man dabei durch Verspritzen erleidet, kommt nicht in Betracht.) Durch diese Art des Zuschmelzens erreicht man, daß sich in der Spitze der Capillare ein Gasbläschen gebildet hat. Das so beschickte „Siederöhrchen“ ist unter II abgebildet.

Auf das eben erwähnte Bläschen ist zu achten, denn seine Gegenwart ist wesentlich für das Gelingen des Versuchs. Wesentlich ist aber auch, daß das Volumen des Bläschens verschwindend

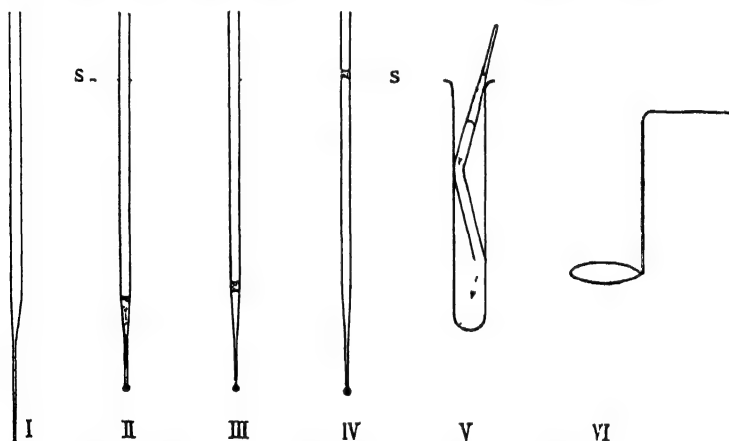


Abb 26 Zur Siedepunktsbestimmung im Capillarrohr

klein sei gegenüber dem Volumen der später entstehenden Dampfblase. Für die schon angegebenen Dimensionen und für eine Weite der capillaren Spitze von 0,05 bis 0,1 mm hat sich eine Länge des Bläschens von etwa einem Millimeter als entsprechend erwiesen. Natürlich kann es auch kürzer und dafür dicker sein. (Nach unten zu kann ich kaum eine Grenze angeben, wenigstens haben sich runde Bläschen von etwa 0,1 mm Durchmesser noch als völlig ausreichend gezeigt.)

Ist das Bläschen zu groß ausgefallen, so kann man sich unter Umständen wohl durch Zentrifugieren des Röhrchens helfen, indem man damit einen Teil der Gasmasse entfernt. Gewöhnlich wird sie aber dabei ganz verschwinden und es ist einfacher, wenn man ein neues Röhrchen beschickt. Um möglichst wenig Substanz zu verlieren, wird das mißlungene Röhrchen abgeschnitten und stumpf umgebogen, hierauf bringt man es, vgl. Abbildung V, in ein kleines Proberöhrchen und schleudert den Tropfen mittels der Zentrifuge in dasselbe, nun kann er neuerdings mittels eines Röhrchens aufgesogen werden usw.

Die angegebenen Größenverhältnisse gelten annähernd, man kann sie mittels eines Mikroskops mit schwacher Vergrößerung prüfen, wobei das Röhrchen passend auf eine auf Gas geätzte Halbmillimeterteilung⁹² gelegt wird, man kann aber auch eine gute Lupe und einen feineren Millimetermaßstab benutzen. Sobald man die erforderliche Übung besitzt, ist das Messen natürlich überflüssig.

Das vorbereitete Siederöhrchen wird nach Art eines Schmelzpunktröhrchens, also z. B. mittels Speichels an ein Thermometer geklebt und in das Bad eingesenkt, in dem die Heizflüssigkeit mindestens 4–5 cm hoch steht. Als Rührer dient ein Glasröhrchen von der bekannten Form (Skizze VI). Zuerst kann rasch erhitzt werden, sobald sich aber das Bläschen stark vergrößert (vgl. Skizze III) und der Tropfen unruhig zu werden beginnt, erhitzt man langsam und ruht fleißig. Der Tropfen hebt sich, endlich steigt er bis zum Spiegel SS der Badflüssigkeit und damit ist der Siedepunkt erreicht. Oft kann man hernach durch Abkühlenlassen den Tropfen zum Fallen, durch neuerliches Erhitzen wieder zum Steigen bringen und so an einem und demselben Röhrchen eine Reihe von Ablesungen vornehmen. Mitunter wird es allerdings vorkommen, daß bei diesen letzteren Versuchen ein neuer Tropfen, in größerer Höhe kondensierend, eine Luftblase einschließt. Dann ist die Beobachtung natürlich abzubrechen. Bei leicht beweglichen Flüssigkeiten, z. B. Äthyläther, ist mir der Tropfen mitunter nicht als zusammenhängende Säule aufgestiegen, dann wurde aber beim Siedepunkt ein richtiges Aufperlen beobachtet.⁹³

2. Fraktionieren.

Das „Fraktionierröhrchen“⁹⁴, in dem wir die Mikrodestillation vornehmen, besteht, wie Abb. 27, I zeigt, aus einem Glasröhrchen, das 50–60 mm lang ist und einen äußeren Durchmesser von 5–8 mm besitzt. Die Wandstärke des Röhrchens soll nicht geringer sein als 0,8 mm. Das Röhrchen ist an einem Ende zugeschmolzen und zu einem kurzen Stiele ausgezogen. Am Stiele kann man (durch Umwickeln) einen Draht befestigen, der zum Halten des Röhrchens beim Erhitzen dient. Bequemer als

⁹² Derlei Glasmaßstäbe sind von der Größe eines Objekttragers und können von den optischen Firmen bezogen werden.

⁹³ Eine Schmelzpunktsbestimmung kann mit der Siedepunktsbestimmung vereinigt werden, doch ist es in diesem Falle notwendig, die geschmolzene Substanz in das Siederöhrchen einzufüllen (und nicht etwa das Pulver, das zu große Luftblasen bilden würde). Damit das Zerschmelzen der capillaren Spitze in diesem Fall leicht gelingt, ist das Röhrchen während der gedachten Manipulation bis über den Schmelzpunkt zu erwärmen, am einfachsten wohl, indem man es mittels eines heißen Blechs unterstützt. — Wie Chr. J. Hansen angibt, ist das Verfahren auch für verminderten Druck anwendbar. Houben, Methoden der organischen Chem. I, 769.

⁹⁴ Die Methode ruht vom Verf. her, die Beschreibung erfolgte durch Lanyar und Zechner, M. 43 (1922) 405.

Draht ist ein enges Messingrohrchen. Das Glasrohr besitzt in der Mitte eine Verengung und kann leicht durch Ausziehen eines gewöhnlichen Weichglasrohrchens hergestellt werden. [Für niedrig siedende Substanzen wird ein Rohrichen (Abb 27, II) mit zwei Verengungen verwendet und um den zwischen den Verengungen gelegenen Teil des Rohrchens ein befeuchtetes Leinwandlappchen gelegt.] Am Boden dieser Fraktionierrohrchen befindet sich etwas Asbestwolle, die vorher durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich gut ausgeglüht wurde. Nach Gebrauch kann man das Rohrchen durch schwaches Ausglühen von allen flüchtigen Substanzen befreien. Wird die Asbestwolle während des Ausglühens nicht ganz weiß, so bläst man einen Luftstrom durch eine Capillare in das Rohrichen.

Zum Aufsaugen und zur Bestimmung des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen bedient man sich der Siedepunktcapillaren (Seite 52). Als Heizbad verwendet man ein mit Schwefelsäure oder Paraffinöl gefülltes Becherglas. In das Becherglas taucht das Thermometer ein, an dem mit einem Gummiringe ein großer Objektträger befestigt ist. An diesem haften durch Adhäsion die Siede-



Abb 27 Fraktionierrohrchen

punktcapillaren mit den einzelnen Fraktionen, und man kann leicht bis 10 Rohrchen nebeneinander an dem Objektträger anbringen. Sie werden der Reihe nach geordnet, d. h. so, wie sie gefüllt worden sind. Durch diese Anordnung ist man in der Lage, die Siedepunkte sämtlicher Fraktionen in einem Gange zu bestimmen. Zur gleichmäßigen Wärmeverteilung in der Badflüssigkeit dient ein einfacher Rührer aus Glas (Abb 28).

Hat man die Siedepunkte hochsiedender Flüssigkeiten zu bestimmen, so kondensieren sich leicht noch vor Erreichen des Siedepunktes Flüssigkeitstropfen in dem Teile der Siedepunktcapillare, der aus dem Bade herausragt. Man verwendet dann zweckmäßig einen Rundkollen mit weitem Hals, der durch einen Kork mit einer Bohrung für das Thermometer und einem seitlichen Einschnitt verschlossen wird. Ferner wählt man nicht zu enge Siedepunktcapillaren und senkt sie möglichst tief in das Heizbad ein.

Die Arbeitsmethode ist folgende. In das Fraktionierrohrchen werden 1—3 (= 0,05—0,2 g) Tropfen des Flüssigkeitsgemisches einfließen gelassen. Um die Flüssigkeit möglichst vollkommen in das mit Asbest beschickte Ende des Fraktionierrohrchens zu bekommen, wird das Rohrchen in die Zentrifuge gegeben und der Tropfen durch einige Umdrehungen in die asbestgefüllte Spitze

geschleudert. Um den oberen Teil des Fraktionierrohrchens von den letzten Resten des Flüssigkeitsgemisches zu befreien — was besonders bei hoher siedenden Substanzen notwendig ist — wird das offene Ende des Rohrchens einige Male durch die Flamme gezogen und dann erkalten gelassen. Zur Fraktionierung wird das Rohrchen langsam über dem Mikrobrenner (Zündflämmchen) erhitzt, mit dem unteren Ende etwa 5 cm über der Flamme. Dies hat sehr vorsichtig und unter ständigem Drehen des Rohrchens zu erfolgen. Man beobachtet, wie sich ein kleiner Siedering bildet, der die Verengung des Rohrchens passiert. In diesem Moment

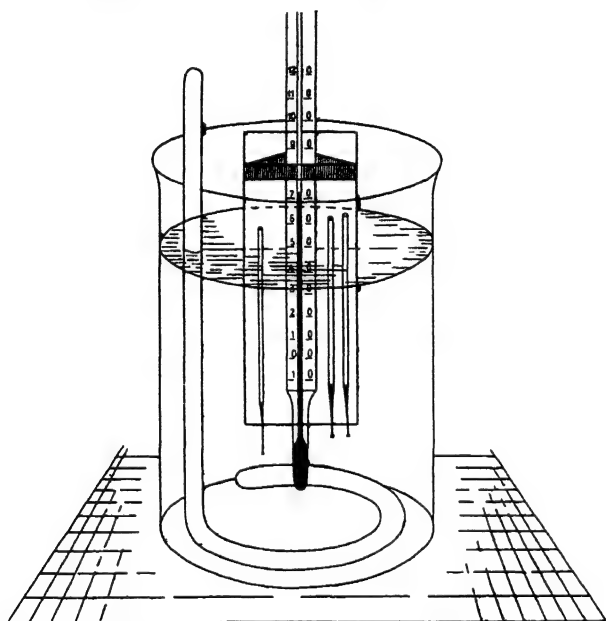


Abb 28 Zur Fraktionierung kleiner Flüssigkeitsmengen

wird das Erhitzen abgebrochen und das Rohrchen fast horizontal gelegt. Das Destillat sammelt sich in Form eines Tropfchens im ersten Teil des Fraktionierrohrchens an, an der in Abb 27, I mit * bezeichneten Stelle. Nun saugt man das Tropfchen mit einer Siedepunktskapillare ab. Der restliche Teil des Destillates wird wieder in das Rohrchen zurückzentrifugiert und der Vorgang bis zur letzten Fraktionierung wiederholt. Hierauf erfolgt die Bestimmung der Reihe der Siedepunkte im Apparat, Abb 28. Es ist auch möglich, Anfangs- und Endfraktionen einer neuerlichen Trennung zu unterwerfen, wie bei der gewöhnlichen Methode der fraktionierten Destillation größerer Flüssigkeitsmengen. Will man zu diesem

Zwecke die Fraktionen aus den Siedepunktschläuchen wieder in das Fraktionierrohrchen zurückbringen, so zentrifugiert man das Rohrchen mit den Capillaren, wodurch die Fraktionen wieder auf die Asbestschichte kommen

3. Destillation.

Ein einfacher Destillierapparat, den man sich selbst verfertigen kann, ist in Abb 29 abgebildet

Das Apparatchen wurde vorgeschlagen, um z B Athylalkohol mittels Chromsauremischung zu Essigsäure zu oxydieren Wenn die Mischung beim Erhitzen stößt, benutzt man ein Dampfbad,

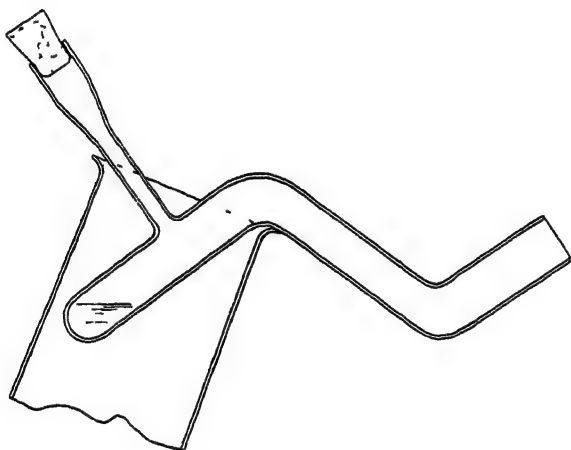


Abb 29 Mikroretorte

das aus einer Proberöhre improvisiert wird, von welcher in der Zeichnung der untere Teil weggelassen wurde Vgl übrigens auch den präparativen Teil § 38

§ 16. Sublimation⁹⁵.

1 Die einfachste Art, mikrochemisch brauchbare Sublimate zu erhalten, besteht darin, daß man die Substanz (z B Kalomel) auf dem schmalen Objektträger mittels des Mikro- (Zünd-) Flammchens erhitzt, sobald lebhafte Verdampfung einsetzt, bringt man einen in der zweiten Hand bereit gehaltenen Objektträger so über den ersten, daß sich das Sublimat auf dem zweiten Objektträger ansammelt Je nach der verfügbaren Menge wird man entweder ein Sublimat oder mehrere auffangen

⁹⁵ Tunmann, Pflanzenmikrochemie, 23, Methoden 112 — Mayrhofer, Az 17 Vgl auch daselbst den Anhang S 264 ff

Verschiedene Vorschläge sind zu bestimmten Zwecken gemacht worden man kann die Sublimation in einer kleinen Kammer bewerkstelligen, die z B aus einem Asbestring besteht, der zwischen die beiden Objektträger gelegt wird (Sublimation im „geschlossenen Raum“), man kann, wenn höhere Temperatur (Gluhhitze) erforderlich ist, an Stelle des unteren Objektträgers ein Glimmerscheibchen oder ein Nickelblech anwenden In der Regel wird eines dieser primitiven Verfahren ausreichen

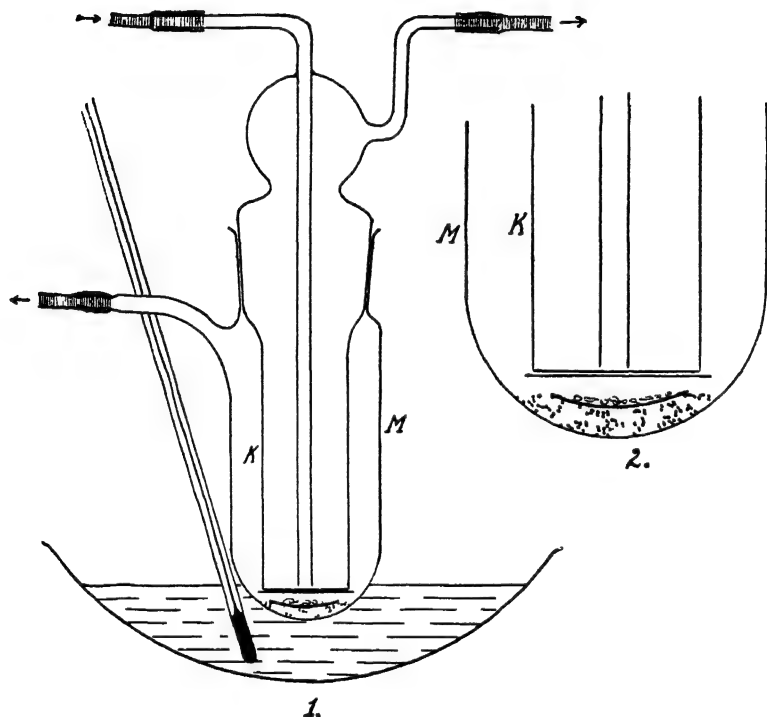


Abb 30 Vakuumsublimation nach Eder-Werner-Klein

2 Oft kann man durch sehr langedauerndes Erhitzen schon weit unter der gewöhnlichen Sublimationstemperatur gute Sublimate erhalten Für solche Fälle hat R Kempf⁹⁶ einen Apparat angegeben, der automatisch eine genaue Regulierung der Temperatur mittels einer elektrischen Heizvorrichtung ermöglicht Wichtig ist bei der Kempfschen Anordnung, daß die Dämpfe nur einen recht kurzen Weg zurückzulegen haben Sehr nützlich wäre ein einfaches quantitatives Verfahren

⁹⁶ Fr 62 (1923) 284

3 Mikrosublimation im luftverdünnten Raum nach Rob. Eder; Verbesserung des Verfahrens durch O Werner und Gustav Klein.

Der ursprünglich von R Eder angegebene Apparat⁹⁷ soll hier in der verbesserten Form (Abb 30) beschrieben werden. Er besteht aus einem Gefäß M, das in einem Bad erhitzt werden kann, in das Gefäß M ist der Teil K eingeschliffen, der von Kühlwasser durchströmt wird. Das (runde) Deckglas, das man an den Boden von K mittels Glycerin anklebt, dient zur Aufnahme des Sublimats, die Erhitzung findet in dem darunter befindlichen flachen Schälchen statt, das auf einer Lage von Eisen- (Kupfer-) Spanen liegt. M wird mittels der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt.

Zum Schluß wird das Deckglas herausgenommen. Eder hat etwa 30 Alkaloide untersucht und zur Identifizierung der Sublimats die Methoden angewandt, nämlich

- 1 das vergleichende Studium unterm Mikroskop,
- 2 krystallographische Untersuchungen und
- 3 das mikrochemische Verhalten.

Von den von R Eder studierten Stoffen haben (vgl das Praktikum) namentlich die Xanthinkörper vorzügliche Resultate ergeben. Klein wendet das Verfahren zur Auffindung und Trennung organischer Säuren (Oxal-, Bernstein-, Apfel-, Wein- und Citronensäure) an.

Besonders einfach ist die Mikrosublimation im evakuierten Spitzrohrchen oder im ausgezogenen Röhrchen auszuführen. Bei heiklen Substanzen ist im Block Abb 10, § 10 zu erhitzen.

§ 17. Die Anwendung der Gespinstfasern

Viele charakteristische Verbindungen, wie Lackmus, Ferrocyan-kupfer, Berlinerblau, ferner die Veränderung, die der Curcumafarbstoff durch Borsäure erfährt, endlich die Sulfide vieler Schwermetalle können in der mikrochemischen Analyse verwendet werden, wenn man sie auf Gespinstfasern fixiert. Dadurch wird erreicht, daß sich das Präparat bequem aus einem Reagens ins andere bringen läßt, und weiters, daß die charakteristischen Färbungen infolge der Verteilung auf einen größeren Raum oft besser beurteilt werden können als bei unmittelbarer Betrachtung unter dem Mikroskop. Mit vielen organischen Farbstoffen dürften noch Anwendungen auszuarbeiten sein. #

⁹⁷ R Eder, Über die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Raum, Diss. Zurich 1912 und Vierteljahresschrift d. Nat. Ges. Zurich 1912, LVII. Bezugsquelle für Eders Apparat: A. Wittmann, Zurich IV, Sonneggstr. — O. Werner, Mch. I (1923) 33; G. Klein, Z. physiol. Ch. 143 (1925) 141; K. Kurschner Mch. III (1925) 1. An früherer Literatur vgl. etwa Behrens-Kley, M. A. 188, 189, 191, 195—197; O. A. 3, 103, 199; Behrens, Mikrochem. Technik 12—17; F. Rathgen, Chem.-Ztg. 45 (1921) 1101; Schoeller, Z. angew. Ch. 35 (1922) 506; Pregl, O. A. 207. — Bezugsquelle für d. Werner-Kleinschen Apparat: Glasblaserei O. Ewald, Wien IX, Währingerstr. 26. Vgl. auch Praktikum 151.

1 Lackmusseide⁹⁸ Um den Lackmusfarbstoff in eine für die mikrochemische Analyse geeignete Form zu bringen, kocht man kauflichen Lackmus mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser, filtriert, übersättigt das Filtrat siedend mit Schwefelsäure, bringt gereinigte Seide⁹⁹ etwa 30 Minuten lang in das heiße Bad und wäscht sie schließlich in fließendem Wasser, wo die rein rote Farbe bald einen Stich ins Violette erhält. Nach dem Trocknen wird das Präparat, die „rote Lackmusseide“, im Dunklen aufbewahrt.

Behufs Herstellung der „blauen Lackmusseide“ übergießt man die rote mit wenig Wasser, setzt vorsichtig stark verdünnte Lauge zu, spült rasch einmal mit destilliertem Wasser ab, preßt zwischen Papier und trocknet. Da die so gewonnene blaue Seide ihren Farbstoff beim Auswasern nach und nach verliert, darf sie nur in solchen Fällen benutzt werden, wo sehr kleine Flüssigkeitstropfchen zur Anwendung gelangen. Für weniger

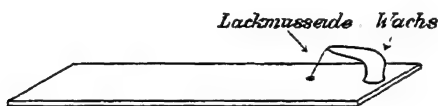


Abb 31 Versuch mit Lackmusseide

schwierige Fälle dient eine blaue Seide, welche aus der roten durch Einlegen in Bleiessig und nachheriges Waschen gewonnen worden ist.

Die Prüfung auf die Reaktion einer Lösung wird folgendermaßen durchgeführt. Man befestigt einen gefärbten einzelnen Kokonfaden an einem Wachsstückchen, schneidet ihn mit einer scharfen Schere so ab, daß ein etwa zentimeterlanger Teil frei bleibt, zieht diesen behufs Reinigung durch einen Tropfen Alkohol hindurch und überzeugt sich mittels des Mikroskops von der tadellosen Beschaffenheit des Endstückes. Von der Flüssigkeit, deren Reaktion festgestellt werden soll, wird ein Tropfchen von etwa 0,05 mg auf eine passende Unterlage gebracht und in dessen Mitte das Ende des Kokontadens etwa lotrecht eingetaucht, damit es während des Verdunstungsprozesses der Wirkung der sich konzentrierenden Lösung ausgesetzt ist. Sehr bequem erweist sich hierbei ein Präparierstativ, bei welchem man einen J-förmigen Glasstab leicht einklemmen kann, der am unteren Ende Wachsklotzchen und Kokonfaden trägt, man kann aber auch das Wachsklotzchen am Objektträger festkleben, wie Abb 31 zeigt.

⁹⁸ M 22 (1901) 670 u 23 (1902) 76

⁹⁹ Die Reinigung der Rohseide geschieht durch Kochen mit Seifenlösung und Auswaschen.

Nach dem Eindunsten des Tropfens, das, wie gesagt, an der Spitze des Fadens vor sich gehen muß, wird das zu prüfende Ende nochmals unter das Mikroskop gebracht, evtl wieder abgeschnitten und damit für einen folgenden Versuch bereit gemacht. Um vom Alkaligehalt des Glases unabhängig zu sein, überzieht man den Objektträger mit (neutralem) Paraffin oder benutzt Quarz als Unterlage.

Die Prüfung der Färbung geschieht bei etwa 150facher Vergrößerung, selbstverständlich ist Kondensorbeleuchtung anzuwenden, Tageslicht ist den künstlichen Lichtquellen vorzuziehen.

Empfindlichkeitsgrenze für rote Lackmusseide $0,0003 \mu\text{g}$ Natriumhydroxyd, für blaue Lackmusseide $0,0005 \mu\text{g}$ Salzsäure, für Bleioxydlackmusseide $0,001 \mu\text{g}$ Salzsäure^{99a}.

Anmerkungen 1. Wo es sich um einigermaßen große Mengen von Alkali oder Säure handelt, z. B. um Tausendsteilmilligramme (und weniger), wird man mit fein zugespitzten schmalen Streichen guten Lackmus- (Azolithmin-) Papiers oder mit empfindlicher Tinktur völlig auskommen.

2. Zu Projektionsversuchen empfiehlt sich die Lackmusseide nicht. Will man an einem Präparat die Fadenfärbung mittels Säure zeigen, so kann etwa ein mit Helianthin gefärbtes (weißes) Kopfhaar benutzt werden, dessen Ende mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht worden ist.

2. Der Sulfidfaden¹⁰⁰ Schießwolle¹⁰¹ wird wiederholt abwechselnd in etwa 150/ige Lösungen von Schwefelnatrium und Zinksulfat getaucht, jedesmal gut abgepreßt, zuletzt abgespült und getrocknet. Ein Faden soll sich in 10/iger Silberlösung tief schwarz färben.

Wird das Fadende (vgl. Lackmusseide) z. B. in eine neutrale Bleilösung gebracht, so färbt es sich zunächst gelb. In saurer Lösung, wenn die Einwirkung stundenlang vor sich geht, wird es schwarz. Ebenso schlägt die Farbe in schwarz um, wenn man das Fadende in Schwefelammon oder in 15fach verdünnte Salpetersäure bringt. Hypobromit bleicht den Faden, Baden in einem Tropfen Kaliumbichromat-Lösung erzeugt gelbes Bleichromat, das (Unterschied von Wismut) durch alkalisches Zinnchlorür nicht schwarz gefärbt wird. Empfindlichkeit etwa $0,01 \mu\text{g}$ Blei.

3. Über Cumaleinenfaser siehe § 48. Über eine Zusammenstellung derartiger Reaktionen vgl. die Arbeit von P. N. van Eck¹⁰².

Sehr bemerkenswert ist das optische Verhalten vieler gefärbter Fasern, vgl. hierüber außer den älteren Arbeiten von H. Ambronn die neueren Untersuchungen von A. Frey und Fr. Steidler¹⁰³.

^{99a} Vgl. hierzu Mayrhofer, Mch. III (1925) 68.

¹⁰⁰ A. 351 (1907) 426.

¹⁰¹ Mayrhofer, Az. 21, empfiehlt die von E. Schmidt, Ausfuhr. Lehrbuch der Pharmaz. Chemie (1910) 911 gemachten Angaben zu berücksichtigen.

¹⁰² C. 1925, II, 76 — Original Pharm. Weekblad 62 (1925) 365.

¹⁰³ S. z. B. Wiesner Festschrift (1908) 193 u. B. d. Sachs. Ges. d. Wiss. 48 (1896) 612 — Naturwissenschaften 13 (1925) 403, daselbst auch Literatur, Referat C. 1925, II, 350. Z. wiss. Mikr. 42 (1925) 421. Mch. II (1924) 131.

§ 18. Prüfung kleiner Substanzmengen auf Farbe, Spektrum, optische Homogenität und Fluoreszenz.

a) Farbe und Spektrum 1 Die Erkennung der Farbe erfordert eine möglichst kraftige Durchleuchtung des mikroskopischen Objekts, man wählt deshalb die Blendenöffnung weit und schaltet den Kondensor ein Vgl S 17

Als relativ große Objekte kommen zunächst Borax- und Phosphorsalzperlen in Betracht, die so klein sind, daß man ihre Färbung mit freiem Auge nicht mehr sicher zu beurteilen vermag Sie können im Mikroflämmchen hergestellt werden, man bedient sich eines Platindrahts von 0,05 mm Dicke, erhitzt nur ganz kurze Zeit und drängt die Perle gegen das freie Drahtende Eine Ose ist nicht notwendig Die Prüfung geschieht nach dem Einlegen in Xylol, wodurch die Störungen ausgeschaltet werden, welche die konvexe Oberfläche der Perle hervorruft

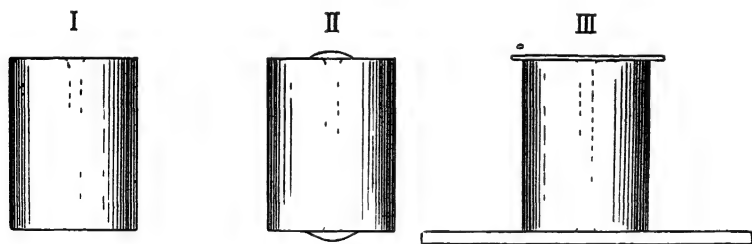


Abb 32 Coloriskopische Capillare (doppelte nat Gr)

Weitere Objekte sind die gefärbten Gespinnstfasern, die schon behandelt worden sind

2 Die Prüfung kleiner Flüssigkeitsmengen (die nicht konzentriert werden können) geschieht mittels axialer Durchleuchtung des in eine Capillare eingebrachten Tropfens in folgender Weise

α) Mittels der coloriskopischen Capillaren¹⁰⁴ Es sind dies farblose, dickwandige Glasröhrchen von $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{2}$ mm Lumen und 10—30 mm Länge, die man mit der zu prüfenden Flüssigkeit blasentfrei füllt und zwischen Objektträger und Deckglas bei schwacher Vergrößerung betrachtet Die nebenstehende Abb 32 zeigt 1 die Capillare für sich, 2 die gefüllte Capillare, 3 die mit Deckglas und Objektträger verschlossene Capillare

Zur Übung löst man 1 mg Goldchlorid in 40 cm³ Wasser, füge eventuell einen Tropfen Gummilösung als Schutzkolloid zu und bringe einen Tropfen der Lösung auf einen Objektträger Hierauf ziehe man den Tropfen einige Male durch ein Wasserstoffflämmchen hindurch, dabei geht das Gold in

¹⁰⁴ M 28 (1907) 825, Bezugsquelle Carl Zeiss, Jena

den kolloiden Zustand über, eine rote Lösung bildend. Man wird ihre Farbe aber wegen der großen Verdünnung kaum wahrnehmen können. Nun legt man die coloroskopische Capillare auf den Tropfen, saugt ihn ein wie § 32 näher angegeben ist, und beobachtet unter der Lupe bei 5–10facher Vergrößerung oder unter dem Mikroskop unter Anwendung des schwächsten Systems (Einstellung auf die untere Deckglasebene). Die rote Farbe wird nun uberaus deutlich wahrzunehmen sein. Die reduzierte Goldlösung kann durch Zusatz von etwas Glyceringelatine längere Zeit haltbar gemacht werden (Projektionsversuch). Wenn in der angegebenen Weise verfahren wurde, wird man mit der Füllung kaum Schwierigkeiten haben, sollte dennoch ein Luftbläschen in die Capillare eingedrungen sein, so versucht man, es mittels eines dünnen Platindrahts zu entfernen.

Wer über Abbes Spektralokular oder über Engelmann-Siedentopfs Mikrospektralphotometer verfügt, kann mittels ähnlicher Capillaren aus dunklem Glas Absorptionsspektren von kleinen Flüssigkeitsmengen beobachten (Übungsbeispiel Neodym- oder Praseodymlösung¹⁰⁵).

Die meisten dieser Versuche können übrigens, allerdings unter Anwendung etwas größerer Substanzmengen, mittels des gewöhnlichen Spektralapparats ausgeführt werden. Die schwarzen Capillaren werden horizontal und koaxial vor den Kollimator gebracht und daselbst mittels eines passenden Stativchens festgehalten (das man am einfachsten am Kollimatorrohr selbst befestigt). Nach der Füllung verschließt man die Capillaren beiderseits mittels kleiner (3 mm Durchmesser) Deckgläser. Als Lichtquelle dient z. B. ein Nernststift, dessen Bild mittels einer Sammellinse von großer Brennweite (Brillenglas) auf die vom Spalt abgewendete Capillaroöffnung projiziert wird.

An Stelle der Glasröhrchen kann man nach Dennstedt (l. c.) auch kleine Messingblöcke von 1–10 mm Höhe und einer Durchbohrung von 1–2 mm Durchmesser benutzen oder wohl auch nur schwarze Glasperlen von 4–7 mm Höhe, die an den Polen flach geschliffen wurden.

Auf die übrigen Methoden der Spektroskopie kann hier nicht eingegangen werden, obwohl sie bekanntlich ein sehr wichtiges Gebiet der Mikroforschung darstellen. Es sei auf die Spezialwerke verwiesen und nur bemerkt, daß sich beim Nachweis von Metallsuren der Funke im allgemeinen der Flamme weit überlegen zeigt¹⁰⁶.

¹⁰⁵ Die Oxyde können auch in Borasperlen gelöst werden, doch sind, nebenbei bemerkt, die Spektren dann nicht ganz identisch mit jenen der wässrigen Lösungen. Bei der spektroskopischen Prüfung der Perlen blendet man das überschüssige Licht mittels eines Schirmchens ab, das man aus schwarzem Papier anfertigt. Noch einfacher ist es in vielen Fällen, das Präparat in Pulverform oder als krystallinischen Lösungsrückstand kraftig zu beleuchten und das Spektrioskop darauf zu richten. Man sieht die sog. Reflexionsspektren, die den betr. Absorptionsspektren ähnlich sind. Ein winziges Körnchen Neodymsalz kann auf diese Art z. B. identifiziert werden, wenn man es fein gepulvert unter das Mikroskop bringt, mit konzentriertem Bogen- oder Sonnenlicht beleuchtet und die oben erwähnten Spektralvorrichtungen benutzt. Dabei kann auch ein Vertikalilluminator gute Dienste leisten. Damit der Objektträger nicht durch Reflexion stört, sorgt man durch Anbringung einer Unterlage für eine entsprechende Neigung.

¹⁰⁶ Für die praktischen Bedürfnisse des Chemikers sei Fritz Lowe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, Dresden 1925 empfohlen. Abbildungen von zahlreichen Absorptionsspektren enthält das Buchlein v. Formanek, s. den organischen Teil.

β) Mittels ausgezogener Röhrchen Die Lösung — es sei etwa eine verdünnte Cuprisalzlösung vorausgesetzt, die mittels Ammoniak geprüft werden soll — läßt man in eine Capillare aufsteigen, in die man danach noch Salmiakgeist eintreten läßt. Nach dem Durchmischen (S 44) der Probe schleudert man die Lösung (die in dünner Schicht farblos erscheinen kann) in das eine Ende und schneidet das Röhrchen knapp unter dem Flüssigkeitsspiegel ab. Endlich bringt man die Capillare (nach Abb 33) unter das Mikroskop. W bedeutet ein Saulchen aus Wachs, das das Röhrchen lotrecht hält, C einen Wassertropfen, der die optische Verbindung mit dem Objektträger herstellt. Unter demselben befindet sich der Kondensor, das Mikroskop wird auf das obere Ende der Capillare eingestellt. Für die Beobachtung der Farbe ist es günstig, wenn der Meniscus am oberen Ende der Capillare möglichst eben ist, durch Zusatz eines Wassertropfens (mittels Platinöse, fein ausgezogener Capillare usw.) ist dies leicht zu erreichen.

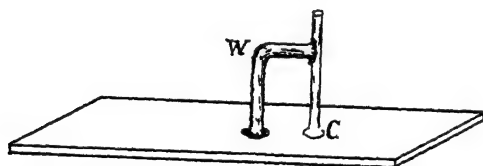


Abb 33 Axiale Durchleuchtung einer Flüssigkeit

Wer öfter derlei Versuche anstellen will, kann sich eine einfache federnde Zange verfertigen lassen, in die die Capillare in lotrechter Lage eingeklemmt wird. — Eine andere sehr einfache Vorrichtung besteht darin, daß man W (Abb 33) durch einen auf den Objektträger aufgeklebten Kork ersetzt, der oben ein Glasplättchen trägt, an dem man das zu durchleuchtende Röhrchen mittels Klebwachs befestigt. — Die kleinste nachweisbare Menge richtet sich nach der Weite der Capillare, unter 0,2 bis 0,5 mm wird man wohl nicht gehen, und es lassen sich dann zum Beispiel 2 μ g Kupfer gut erkennen. Der Versuch ist auch zur Projektion geeignet.

b) Prüfung auf optische Homogenität und Fluoreszenz
1. Einfache Vorrichtungen, die aus den im Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln zusammengestellt werden können

α) Man benutzt eine kleine Bogenlampe, die 5—6 Amp Strom verbraucht und sich in einem Blechgehäuse befindet. Auch mit einem mit Asbestpappe ausgekleideten Holzkästchen K (Abb 34) kann man sich behelfen, das zweckmäßig von einer horizontalen Gabel G getragen wird. An der einen Wand bringt man, in einem Rohr verschiebbar, eine ordinäre Sammellinse an, die je nach ihrer Entfernung vom Lichtbogen entweder paralleles oder konvergentes Licht liefert. Noch bequemer ist ein Linsenpaar,

wie man es bei den als Spielzeug erhältlichen Projektionslaternen benutzt, eine Linse für sich allein liefert paralleles Licht, beide miteinander konvergentes. Bringt man das zu prüfende Objekt in das Bild des positiven Kraters, so sind selbst schwach fluoreszierende Stoffe als solche erkennbar. Das Mikroskop wird wohl

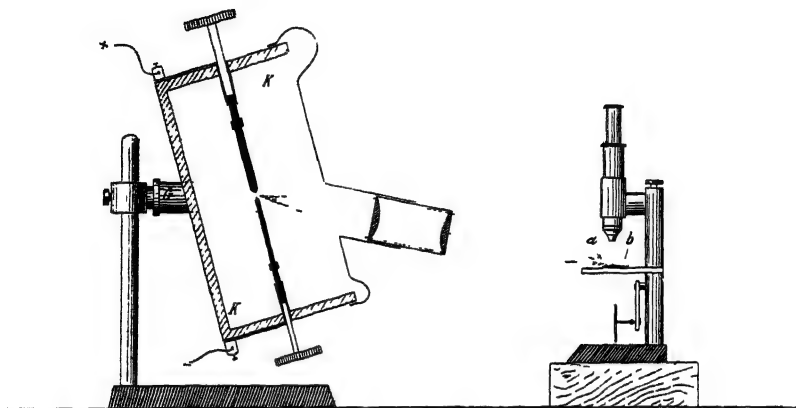


Abb 34 Prüfung auf Fluoreszenz

nur bei sehr kleinen Flüssigkeitsproben in Anspruch genommen werden müssen. Man läßt sie von einer engen Capillare a b aufsaugen, legt diese in Zedernholz ein und betrachtet, wie aus der Abbildung ersichtlich. Bei der Untersuchung von festen Krystallen, z B Anthracen, ist das Mikroskop hingegen in der Regel unentbehrlich

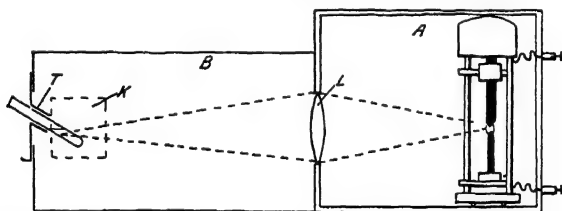


Abb 35 Prüfung auf Fluoreszenz und feine Trübungen nach Bottger

Noch sei hinzugefügt, daß man kleine Krystalle oder sehr kleine Tropfchen zur Verminderung der storenden Reflexe ebenfalls in eine Flüssigkeit von möglichst identischem Brechungsindex einbetten kann, z B Anthracen in (farbloses) Methylenjodid

β) Eine andere einfache Vorrichtung, die hauptsächlich bestimmt ist, feine Trübungen in etwas größeren Flüssigkeitsmengen zu erkennen, ist der nebenstehend skizzierte Apparat (Abb 35) von W Bottger. Der Kasten B ist innen mattschwarz gestrichen

oder mit Tuch ausgeschlagen K bedeutet eine in der Seitenwand angebrachte Klappe, durch welche das Reagensglas beobachtet wird

An Stelle der in den Abb 34 und 35 gezeichneten Lampen ist wegen des geringen Stromverbrauchs eine „Mikrobogenlampe“ zu empfehlen¹⁰⁷

2 Das Ultramikroskop dient in erster Linie zur Sichtbarmachung sog ultramikroskopischer Teilchen, wie sie in den kolloiden Lösungen beobachtet werden Da dieses Gebiet nicht in den Rahmen des vorliegenden Buches gehört, mögen die folgenden Andeutungen genügen

Die Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen geschieht bekanntlich mittels sog Dunkelfeldbeleuchtung, d h derart, daß man die Teilchen möglichst kräftig durch eine Lichtquelle beleuchtet, deren Strahlen nicht unmittelbar in das Objektiv gelangen können Nur das von den Teilchen abgelenkte Licht macht sie sichtbar (vgl Abb 36), Gestalt und Größe der Teilchen bleiben dabei dem Beobachter verborgen, was er wahrnehmen kann, sind nur die „Beugungsscheiben“

Es gibt verschiedene Apparate zur Dunkelfeldbeleuchtung Für den Besitzer eines großen Mikroskopstativs empfiehlt sich die Anschaffung eines Dunkelfeldkondensors, deren wir drei erwähnen 1 den Paraboloidkondensor, 2 den Kardiodkondensor, 3 den Wechselkondensor Für die meisten Zwecke genügt der erstangeführte Als Studienobjekt empfehlen wir ein nach Wo Ostwald¹⁰⁸ hergestelltes, rotes Goldsol 100 cm³ (gewöhnliches) destilliertes Wasser + 5 bis 10 cm³ einer mit Soda oder Pottasche genau oder etwas überneutralisierten, 0,01%igen Goldchloridlösung werden zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 1%iger frisch bereiteter Tanninlösung (1 Tropfen jede halbe Minute) versetzt bis intensive Rotfärbung eintritt Die Lösung halt sich nach Zusatz von etwas arabischem Gummi und Phenol jahrelang

Zur ultramikroskopischen Beobachtung bringt man einen Tropfen der kolloiden Lösung auf einen sehr sorgfältig gereinigten Objektträger, legt ein reines Deckglaschen darauf, bringt ferner einen Wassertropfen auf die Unterseite des Objektträgers und legt diesen so auf den Kondensor, daß der Wassertropfen eine optische Verbindung zwischen Kondensor und Objektträger herstellt Luftblasen sind im Objekt und im eben genannten Verbindungstropfen zu vermeiden

Die Reinigung von Objektträger und Deckglas geschieht durch Erhitzen mit Chromschwefelsäure, Abspülen mit Wasser und (zweimal destilliertem) Alkohol und Trocknenlassen nicht abwischen mit Tuch od dgl

Als Lichtquelle dient z B eine Mikrobogenlampe oder direktes Sonnenlicht, zweckmäßig filtriert man das (Parallel-) Strahlenbündel mittels einer 1/2%igen Kupfervitriollösung die die Wärmestrahlen absorbiert, sie behindert sich in einer vor dem Beleuchtungsplanspiegel des Mikroskops aufgestellten Cuvette (vgl Abb 37) Der Spiegel wird so lange gewendet,

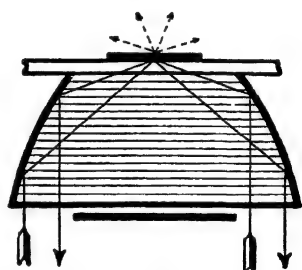


Abb 36 Strahlengang beim Dunkelfeld- (Paraboloid-) Kondensor

¹⁰⁷ Erhaltlich bei den optischen Firmen

¹⁰⁸ Praktikum der Kolloidchemie S 2, Dresden u Leipzig 1920

bis in der kolloiden Lösung ein heller, gleichmäßiger Fleck zu beobachten ist, wobei man notigenfalls durch Hoher- oder Tieferstellen des Kondensors ein wenig nachhilft. Stellt man das Mikroskop auf die Flüssigkeitsschicht ein, so sind die Beugungsscheibchen in lebhafter Brownscher Bewegung zu sehen.

Auch bei sorgfältiger Reinigung von Objektträger und Deckglas wird man eine große Zahl von ruhenden Beugungsscheibchen wahrnehmen, die von den Verunreinigungen der Oberflächen herrühren. — Die richtige Dicke des Objektträgers soll eingehalten werden, sie wird von der Firma angegeben, die den Kondensor liefert.

Der Kardiodkondensor gewährt eine bedeutend größere Lichtstärke, erfordert aber eine besondere Zentriervorrichtung, ferner sind eine Quarkammer und ein Spezialobjektiv wünschenswert.¹⁰⁹ Über den Weichskondensor und über primitive Ersatzvorrichtungen vgl. das Plakatikum S 93 u 170.

Die S 15 angegebene stärkere Vergrößerung genügt für die in Rede stehenden Beobachtungen. Weit schöner ist das Phänomen allerdings bei Anwendung eines starken, z. B. des Orthoskop-Okulars $f = 9 \text{ mm}$ oder des Kompensations-Okulars 18.

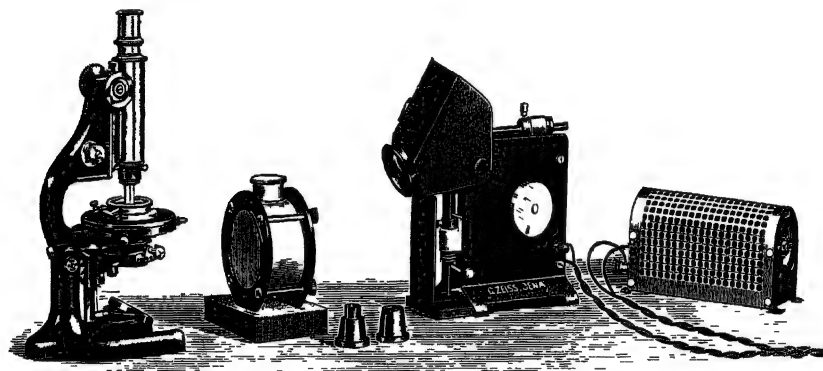


Abb 37 Aufstellung des Ultramikroskops

Bei den stärksten Vergrößerungen (Olimmersionen) ist die Apertur des Objektivs dem Kondensor anzupassen, d. h. eine entsprechende Objektivi-Blende anzuwenden. Man setzt sich zu diesem Zweck mit der Firma in Verbindung, die das Mikroskop geliefert hat.

Auch fluoreszierende Lösungen gewähren im Ultramikroskop einen hübschen Anblick.¹¹⁰ Weit besser können Fluoreszenzerscheinungen in dem folgenden Apparat beobachtet werden.

3 Das Fluoreszenz-(Lumineszenz-)Mikroskop besteht wesentlich aus zwei Teilen, nämlich dem Beleuchtungsapparat und dem Mikroskop.

¹⁰⁹ Über Wirkungen des Kardiodkondensors vgl. z. B. Houben, Methoden d. org. Ch. II, 1042, Leipzig 1922. Über neuere Kondensoren s. Siedentopf C 1926, I, 1854, Koll.-Z. 37 (1925) 327.

¹¹⁰ Siedentopf u. Zsigmondy haben $5 \times 10^{-17} \text{ mg}$ Fluorescein mittels des Ultramikroskops nachgewiesen, vgl. Ann. d. Phys. 10 (1903) 1 u. Naturwissenschaftl. Rundschau 1903, 365.

α) Der Beleuchtungsapparat ist ein lichtdichter Kasten, z B von geschwarztem Holz oder Eisenblech, in welchem der Reihe nach aufgestellt werden eine 20-Amp-Bogenlampe (13—17 mm starke Kohlenstabe für „Eisen-“, besser für „Nickel“licht, eine Kollektorlinse (plankonvexe Quarzlinse von 4 cm Öffnung und 8 cm Brennweite), in deren Brennpunkt sich der Bogen annähernd befindet, und ein Lichtfilter, welches nur ultraviolette Strahlen hindurchläßt. Die Linse ist auf einem Reiter montiert, der sich auf einem Gleitprisma verschieben läßt, das Filter ist am besten in die eine Wand des Gehäuses eingebaut. Außerhalb (oder auch innerhalb) des Gehäuses kann noch eine Kondensorlinse angebracht werden, sie ist entweder aus Quarz oder (billiger) aus Jenaer „Üviolcron“ gefertigt und besitzt z B 6—8 cm Öffnung und 20 cm Brennweite. Bei einem neueren Apparat kann man auch mit einer ganz kleinen Bogenlampe auskommen.

Das Filter besteht optisch aus drei Teilen, welche in ihrer Kombination die sämtlichen sichtbaren Strahlen zurückhalten und nur Ultraviolett (hauptsächlich von 300—400 $\mu\mu$) hindurchlassen¹¹¹. Seiner Ausführung nach ist das Filter eine runde, einfache oder doppelte Cuvette, deren Wände aus Jenaer Blauviolettglas gefertigt sind. Zur Absorption der von diesem Glas noch hindurchgelassenen roten Strahlen dient zunächst eine Lösung von 20 Teilen krystallisiertem Kupfervitriol in 80 Teilen Wasser, mit welcher man die Cuvette beschickt. Das von dieser Kombination noch nicht absorbierte blaue Licht wird mittels Nitrosodimethylanilin zurückgehalten, welches H Lehmann entweder als feste Lösung (Gelatineplättchen bei der einfachen Cuvette) oder als wässrige Lösung (1:20000 bei der Doppelcuvette) anwendet. Es ist nicht angängig, die Lösungen von Kupfersulfat und Nitrosodimethylanilin zu mischen, da in diesem Fall das Ultraviolett vollständig absorbiert wird.

Die erwähnten Vorrichtungen können in bequemer Weise z B auf die optische Bank von Carl Zeiss aufgestellt werden, zum lichtdichten Abschluß dient die Abblendvorrichtung des Projektionsapparates von derselben Firma. Durch entsprechende Veranierung der Entfernungen der Kollektorlinse vom Lichtbogen und der beiden Linsen voneinander, evtl auch Ausschaltung der Kondensorlinse, kann man das ultraviolette Licht entweder auf ganz kleine Flächen konzentrieren oder größere damit beleuchten.

β) Beim Mikroskop selbst ist zunächst bemerkenswert, daß die gesamte Optik bis zum Objekt aus Quarz bestehen muß, da Glas das wirksame Ultraviolett größtenteils absorbiert. Die mikroskopischen Präparate werden also durch einen Kondensor aus Quarz mit den kurzwelligen, unsichtbaren Strahlen beleuchtet und auf diese Weise evtl zu außerordentlich starker Fluoreszenz gebracht. Das so selbstleuchtend gemachte Objekt wird mit einem gewöhnlichen Mikroskop beobachtet. Der wichtigste Teil der ganzen Vorrichtung besteht aber in dem Deckglaschen aus Euphosglas, das drei Bedingungen zu erfüllen hat: erstens muß es die ultravioletten Strahlen völlig absorbieren. Zweitens muß das Deckglas alles sichtbare Licht durchlassen, denn sonst würde ja das in sichtbarem Licht leuchtende Präparat unsichtbar sein oder unrichtige Farben zeigen. Drittens darf das Deckglas nicht fluoreszieren. Manche Objekte erscheinen in wundervollen Farben, welche sich leuchtend vom dunklen Hintergrund abheben. Selbst in den reinsten Chemikalien lassen sich oft Spuren von Verunreinigungen nachweisen. Als Versuchsobjekt sei z B sublimiertes Anthracen empfohlen oder eine Chlorophyllosung, die man durch Verreiben eines kleinen grünen Blatts mit ein paar Tropfen Äthyl- oder Amylalkohol erhält¹¹².

¹¹¹ H Lehmann, Verhandlg n d D Physikal Gesellsch 12 (1910) 890
C 1911, I, 55

¹¹² Über die Untersuchung der Late\ mittels U-V-Licht s H Green,
C 1925, II, 1812

§ 19. Andere qualitative Methoden.

Natürlich sind durch das Vorangehende die qualitativen Mikromethoden nicht erschöpft, um nur einige Hinweise zu bringen, waren z B Traubes Methoden der Bestimmung der Oberflächenspannung zu erwähnen¹¹³ oder die zahlreichen Vorschläge zur Elektrolyse am Objektträger¹¹⁴ Auch Leitfähigkeitsmessungen an kleinen Flüssigkeitsmengen kann man nach verschiedenen Verfahren ausführen¹¹⁵ Der Botaniker macht bei Identitätsbestimmungen gelegentlich von der Borodinschen Methode Anwendung, die auf der Unveränderlichkeit der fraglichen Substanz gegenüber ihrer gesättigten Lösung beruht¹¹⁶ Ein Mikropiezometer benutzten T W Richards und J Sameshima^{116a}, mikroskopische Beobachtungen im Vakuum oder unter Druck führte H Klebahn aus^{116b} Vielfach hat man sich radioaktiver Methoden bedient, um mikrochemische Probleme zu lösen, vgl Paneths Bericht^{116c}

Über Tammanns Nachweis kleiner Flüssigkeitsmengen siehe die Abhandlung^{116d}

§ 20. Über die Herstellung von mikrochemischen Dauerpräparaten¹¹⁷.

Wenn auch ein frisch hergestelltes Vergleichspräparat jedem anderen vorzuziehen ist, so wird man in einzelnen Fällen doch gerne Dauerpräparate zur Verfügung haben Ihre Herstellung kann z B bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders wünschenswert sein Auch zu Projektions- und anderen Unterrichtszwecken ist eine kleine Sammlung nützlich Man soll dabei aber weniger Wert auf Schaustücke legen, welche unter Anwendung aller möglichen Kunstgriffe gewonnen worden sind, als vielmehr auf Präparate, die die Formen und die Anordnungen zeigen, welchen man bei der Analyse begegnet

I In vielen Fällen wird es genügen, den Probetropfen in einfacher Art vor dem Eindunsten zu schützen, was in verschiedener Weise möglich ist Man legt z B ein Deckglas auf, saugt den etwa heraustretenden Überschuß an Flüssigkeit mittels Filtrierpapier möglichst vollkommen ab und verschließt den Rand mit Vaseline Hierzu dient ein Draht von der Form Abb 38, der heiß in das Verschlußmittel eingesenkt wird Präparate, die man

¹¹³ Vgl z B Abderhaldens Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden

¹¹⁴ „Methoden“ S 171 S auch Chamot, Chem Microscopy 375, Henrich u Schenck, B 52 (1919) 2120 u a

¹¹⁵ Für 0,015—0,020 cm³ Flüssigkeit ist jüngst eine Zelle von J H Bordine und D E Fink angegeben worden C 1925, II, 1615.

¹¹⁶ S z B Molisch, Mch d Pfl (1922) S 24

^{116a} C 1920, I, 875 ^{116b} Z wiss Mikr 40 (1923) 70

^{116c} Z angew Ch 35 (1922) 549 ^{116d} C 1926, I, 808

¹¹⁷ Vgl hierüber namentlich H Behrens Mikrochem Technik, Hamburg und Leipzig 1900

photographieren will, können in solcher Weise für die hierzu notwendige Zeit vollkommen ausreichend konserviert werden ¹¹⁸

Eine andere Methode, derartige „Halbdauerpräparate“ herzustellen, setzt voraus, daß man einen sehr kleinen Tropfen einschließen habe, wie er z. B. erhalten wird, wenn man den größten Teil der Probe mittels Filterpapier wegsaugt. Man bringt ein Tröpfchen Canadabalsam ^{118a} oder Canadabalsam-Xylolmischung oder Dammarlack auf das Deckglas und läßt es auf die Probe fallen. Das Verfahren ist selbstverständlich nicht an-

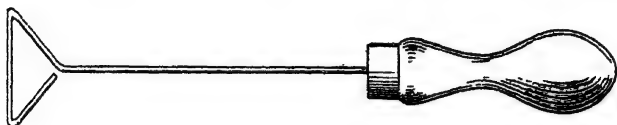


Abb 38 Draht zum Verschließen der Präparate

wendbar, wenn das Verschlusmittel auf das Präparat einwirkt, so kann z. B. Kaliumkupferbleinitrit nicht in Canadabalsam aufbewahrt werden, weil es darin löslich ist.

Eine dritte brutale Methode besteht darin, daß man den Tropfen ebenfalls ohne weitere Behandlung mit einem kleinen Deckglas bedeckt, den Überschuss an Flüssigkeit mittels Fließpapier gut entfernt und nun ein großes Deckglas darauf fallen läßt, auf welchem sich ein großer Tropfen des Verschlusmittels (s. o.) befindet, vgl. die Abb. 39. Da die Präparate im allge-

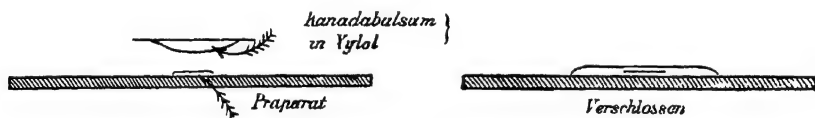


Abb 39 Dauerpräparate

meinen nur mit schwachen Vergrößerungen betrachtet werden, hat die größere Deckglasdicke nichts zu bedeuten.

Für einigermaßen weitergehende Anforderungen in bezug auf Schönheit und Haltbarkeit wird man eine der folgenden Methoden benutzen, als Richtschnur sei vorausgeschickt, daß farblose Krystalle, zumal wenn sie projiziert werden sollen, besser trocken aufbewahrt werden, während man farbige gern in Balsam einschließt.

¹¹⁸ Über Mikrophotographie vgl. F. Fuhrmann, Leitfaden der Mikrophotographie (Jena 1909), K. v. Neergaard, Mikrophotographie (Zürich 1917), R. Neuhaus, Lehrb. d. Mikrophotogr. (Berlin 1906), Kaiserling-Wandollek, Lehrb. d. Mikrophotogr. (Berlin 1916). Eine ganz kurze Anleitung enthält auch z. B. Herzog, Mikr. Unters. d. Seite 58 ff.

^{118a} Es empfiehlt sich hierzu namentlich der in Tuben in den Handel gebrachte Balsam.

2 Trockenpräparate Ohne jede weitere Behandlung können Sublimate und ähnliche Krystallisationen, z B der Rückstand einer Gipslösung oder dergleichen verschlossen werden, sobald man sich durch mikroskopische Prüfung von ihrer Eignung überzeugt hat Man stanzt mit Hilfe von Locheisen Ringe von Schreibpapier aus, die in größerer Zahl vorrätig gehalten werden Sie haben außen denselben oder einen etwas kleineren Durchmesser als die (runden) Deckgläschen, innen einen um 2—3 mm kleineren Zum Gebrauch zieht man den Ring durch Wasser, preßt ihn zwischen Fließpapier, bestreicht mit flüssigem Leim (z B Wiesein) und entfernt den Überschuß des letzteren etwa durch Pressen zwischen zwei Objektträgern Hierauf legt man den Ring mittels der Pinzette um das Präparat herum, ein sauberes Deckglaschen darauf und beschwert durch $\frac{1}{4}$ Stunde mit einem 200-Gramm-Gewicht

Krystallfällungen müssen, wenn sie trocken aufbewahrt werden sollen, in der Regel von der Mutterlauge getrennt und gewaschen werden Wie dies zu geschehen hat, dafür sind kaum Vorschriften zu geben, die für jeden Fall passen Häufig wird es genügen, die Mutterlauge zuerst mit einem zugespitzten Papierstreifen abzusaugen Dabei ist darauf zu achten, daß das Präparat möglichst wenig durch Fasern verunreinigt werde Gehärtetes Filtrierpapier entspricht dieser Anforderung gut, hat aber geringere Saugwirkung als gewöhnliches dickes Filtrierpapier oder Saugkarton, die man bei dickflüssigen Mutterlauge n vorziehen wird Hierauf bringt man einen Tropfen Waschflüssigkeit auf den Krystallbrei, saugt wieder ab usw Ob zum Waschen Wasser oder 50 % iger Weingeist oder eine andere Flüssigkeit vorzuziehen ist, richtet sich nach dem speziellen Fall, oft ist es zweckmäßig, einmal mit Wasser und danach ein oder zweimal mit verdünntem Weingeist zu waschen Nach dem letzten Absaugen wird trocken gelassen und unter eine Präparierlupe oder ein binokulares Mikroskop gebracht Dasselbst werden die Verunreinigungen mittels einer Nadel entfernt, hierauf wird das Präparat evtl nochmals sorgfältig unter dem Mikroskop durchmustert und endlich mittels Papierring und Deckglas verschlossen

3 Balsampräparate Die Vorbereitung der in Balsam einzuschließenden Präparate geschieht in der zuletzt angegebenen Weise, d h durch Waschen und Trocknen Die Einbettung selbst bewerkstelligt man so, daß man auf das getrocknete Objekt zuerst einen Tropfen Benzol oder Chloroform bringt, damit das Präparat möglichst blasenfrei ausfalle Hierauf wird ein Tropfen Balsam zugefügt und nun, falls dies angängig ist, durch einige Stunden auf 70—80° erhitzt (Trockenschrank), damit das Harz erharte Danach wird ein Tropfen Balsam auf ein Deckglaschen gebracht und dieses auf das Präparat fallen gelassen Präparate, welche nicht erhitzt werden dürfen, bleiben vor dem

Verschließen an staubgeschützter Stelle (Glasglocke) 24 bis 48 Stunden liegen

Bei farblosen Objekten ist es wichtig, daß ihr Brechungs-exponent dem des Einbettungsmittels nicht allzu nahe stehe. Man wird deshalb z. B. Krystalle, welche in Canadabalsam ($n = 1,54$) zu sehr verblassen, in Metastyrol ($n = 1,58$) einbetten. Auch eine Losung von Dammarharz ($n = 1,50$) wird von Behrens empfohlen. Alle diese Harze können in Benzol aufgelöst, Canadabalsam kann auch ohne weitere Behandlung benutzt werden. Die Losung des Dammarharzes ist durch Extraktion am Rückflußkühler und Filtrieren des Extraktes zu bereiten.

Das verschlossene Präparat kann noch mit einem Lackring versehen werden. Man bringt es zu diesem Zweck auf ein Drehscheibchen, zentriert, taucht einen kleinen Pinsel in schwarzen „Maskenlack“ und verfertigt den Ring möglichst in einem Zuge. Durch die Anbringung des Lackringes wird zunächst bei Trockenpräparaten ein absolut staubdichter Verschuß, bei Balsampräparaten ein sichereres Haften des Deckglases zumal in jenen Fällen erzielt, in welchen das Einschlußmittel nicht erhitzt worden ist. Außerdem erhalten die Präparate ein gefälliges Aussehen.

Daß die Präparate schließlich gesäubert und mit Schildchen versehen werden, versteht sich von selbst. Zum Versenden und Aufbewahren mikroskopischer Dauerpräparate werden bekanntlich Kasten aus Pappe in den Handel gebracht.

Um den Canadabalsam von unbrauchbar gewordenen Präparaten zu entfernen, empfiehlt Weinberg^{118b} Kochen mit einer Losung, die 5% Seignettcsalz und 0,5% Soda enthält. Ich benutze Terpentintol und Benzol.

Sollen mikrochemische Präparate **versandt** werden, so benutze man kleine Glasgefäße (zugeschmolzene Capillaren) oder wickle das Objekt in Stanniol, besser noch in Platintolie, ein. Papier ist recht ungeeignet, da sich die Objekte leicht verschmieren, da es Faserchen abgibt u. dgl. Besonders schlecht ist Glanzpapier, das an den gebrochenen Stellen Staubchen liefert, die man oft kaum mehr vom Präparat trennen kann.

B. Quantitativer Teil.

§ 21. Vorbemerkungen. Über Wage und Wägen.

Da die Grundsätze und Methoden der quantitativen Mikroanalyse als bekannt angenommen werden, ist an dieser Stelle wenig vor auszuschicken.

Wir rechnen alle jene Bestimmungen zu den Mikroanalysen, die mit einem Aufwand von etwa zehn Milligrammen oder weniger gemacht werden, vielfach ist es üblich, die mit z. B. zwei bis fünf Zentigrammen ausgeführten Bestimmungen als „Halbmikro“-Bestimmungen zu bezeichnen.¹¹⁹ Ich habe für diese beiden Arten

^{118b} Biochem. Z. **125** (1921) 300

¹¹⁹ Abderhalden, Biolog. Arb.-Methoden I, 3, 393, 417. Vgl. auch die Arbeiten von V. Dubskey.

von Analysen die Benennungen „Milligramm-“ und „Zentigramm-“ Verfahren vorgeschlagen¹²⁰ Gelegentlich sind wohl auch Bestimmungen mit sehr kleinen Bruchteilen von Milligrammen ausgeführt worden¹²¹ Da indes für derartige Bestimmungen, von wenigen Fällen abgesehen, noch kein praktisches Bedürfnis besteht, wird in der vorliegenden Anleitung nur vom Milligrammverfahren die Rede sein¹²²

Die gebräuchlichen quantitativen Methoden (Dezigrammverfahren) sind bekanntlich unter der Voraussetzung ausgearbeitet worden, daß man bei Aufwand von 0,1—1 g Substanz keine größeren Wägefehler als solche von 0,1—0,5 mg macht, es genügt daher, wenn Probe und Bestimmungsform auf 1/100 genau gewogen werden, das setzt beim Milligrammverfahren für 2 mg Probe normalerweise die Wägung auf $\pm 0,002$ mg voraus Natürlich ist eine weniger genaue Wägung für den Fall ausreichend, als die Bestimmungsform ein erhebliches Vielfachgewicht von dem zu ermittelnden Bestandteil besitzt, wie dies z B bei der Bestimmung des Wasserstoffs zutrifft, den man als Wasser, d h mit dem neunfachen Gewicht zur Wägung bringt

Es kann sogar der Fall eintreten, daß die Bestimmungsform auf der Makrowage gewogen werden darf, wie dies z B bei der Phosphorbestimmung nach Lieb-Pregl¹²³ zutrifft, wo das Gewicht des phosphormolybdänsäuren Ammoniums das Siebzigfache von dem des Phosphors ist Der umgekehrte Fall, Wägung des Ausgangsmaterials auf der Makro-, der Bestimmungsform auf der Mikrowage wird sich bei der Ermittlung von „Spuren“ oft einstellen —

Der oben erwähnten Forderung, Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,002$ mg vornehmen zu können, genügen verschiedene Instrumente¹²⁴ In meinem Institute sind namentlich von Dr J Donau, von mir, Pilch u a, sehr zahlreiche Bestimmungen mit Hilfe von modifizierten Neinstwagen ausgeführt worden, und ähnliche Instrumente haben auch anderwärts für Mikroanalysen gute Dienste geleistet Bei im Gebrauch der Neinstwagen Übung hat, erspart bei den Wägungen unter Umständen viel Zeit, und ich habe deshalb an anderer Stelle die hierfür notwendigen Anweisungen ausführlich gegeben¹²⁵

Einer allgemeinen Einführung der Neinstwagen haben sich indes Schwierigkeiten in den Weg gestellt, wobei als Hauptübelstand der kleine

¹²⁰ B 43 (1910) 29

¹²¹ Vgl Methoden 203, 204, 218, 233, 250, 273 — Die bisher feinste Mikrowage hat der Physiker Hans Pettersson im Institut von Prof Benedicks (Stockholm) gebaut, sie gibt ein Viermillionsteilmilligramm an und verträgt eine Belastung von 0,25 g! Ähnliche Instrumente sind vorher von Steele und Grant im Ramsayschen Institut konstruiert worden Über Massenbestimmungen bis zu 10⁻¹⁴ g vgl Konstantinowsky, C 1921, I, 710, Physik Ztschr 21, 689, ferner P P Koch u B Krciß, Z f Physik 32 (1925) 384

¹²² Geschichtliches zur quantitativen Mikroanalyse Naturwissenschaftl Rundschau XXV (1910) 585, Die Naturwissenschaften III (1915) 693, IV (1916) 625

¹²³ Pregl, O M S 153

¹²⁴ Methoden 183 ff

¹²⁵ Methoden 223 ff

Wagebereich empfunden wurde¹²⁵ z B durften Tiegel und Filterschalen nur ein Gewicht bis zu höchstens 500 mg besitzen. Nun erfordert aber z B die Mikroelementaranalyse nach Pregl die Wagung von Absorptionsapparaten, deren Gewicht nach Grammnen zählt, und ebenso bedarf man bei meinem Stabchenverfahren einer Wage, die eine größere Belastung verträgt.

Den gedachten Forderungen entspricht die mikrochemische Wage von Wilh H F Kuhlmann in Hamburg¹²⁶

Bemerkt sei noch, daß zwar die meisten quantitativen Mikromethoden verkleinerte Makroverfahren sind, daß es aber in der Regel nicht an-
gangig ist, eine Mikroanalyse bloß auf Grund der bei der Makroanalyse gewonnenen Erfahrungen auszuführen. U a müssen wir in den meisten Fällen weit höhere Anforderungen an die Gewichtskonstanz der zu wägenden Objekte stellen. Beim Makroverfahren genügt es, wenn ein Tiegel von 10 g Gewicht auf 0,2 mg gewogen wird, die Mikroanalyse verlangt, daß ein halb so schwerer Tiegel wenn möglich auf 0,002 mg konstant sei, das Verhältnis ist also im ersten Fall 2×10^{-5} , im zweiten Fall 5×10^{-7} . Man darf auch nie vergessen, daß gerade beim quantitativen Arbeiten die individuellen Eigentümlichkeiten der Stoffe hervorragend zur Geltung kommen.

¹²⁵ Worauf z B gelegentlich auch Strebingen hinwies. Osterr Ch-Z (1918) 71 — Vgl hierzu J Donau, daselbst 137.

¹²⁶ Über die für die Entwicklung der quantitativen Mikroanalyse immerhin nicht ganz belanglose Geschichte der Einführung dieses Instruments bin ich hinsichtlich seines Werdeganges in der Lage, folgendes festzustellen. Im Jahre 1906 lieferte mir Kuhlmann das damals in seiner Preisliste als „Probierwage“ bezeichnete Instrument Nr 19b mit einem Wagebereich bis zu 20 g und einer konstanten Empfindlichkeit von 0,01 mg für den Teilstrich der Zungenskala. Prof Pregl, der die Wage im Jahre 1909 oder 1910 bei mir sah, erkannte offenbar sofort ihre Eignung für die Zwecke der quantitativen organischen Mikroanalyse, setzte sich mit Kuhlmann in Verbindung und brachte bald darauf einige Abänderungen an der Wage an. Seither heißt sie häufig die „Mikrowage nach Pregl“. Es ist ein hervorragendes Verdienst Pregls, beim Gebrauch der Wage gefunden zu haben, daß sie nicht nur wie ursprünglich vereinbart, ein Hundertstel, sondern bei sachgemäßer Behandlung auch etwa ein Tausendstelmilligramm angibt bzw. bis auf diesen Betrag konstante Wagungen erlaubt. Die gelegentlich verbreitete Meinung, daß die „Probierwage“ eine wesentlich geringere Leistungsfähigkeit aufweise als die „Mikrowage nach Pregl“, ist unrichtig, was z B aus Pregls erster Darstellung (Abderhalden Biochem A-M Bd V S 1307, Berlin und Wien 1912) hervorgeht, wobei von dem Instrument Nr 19b gesagt wird: „Durch Schätzung von Bruchteilen bei Beobachtung einer Reihe von Umkehrpunkten wird es mit diesem Instrument sogar möglich, Wagungen mit einer Genauigkeit von $\pm \frac{1}{1000}$ mg auszuführen.“ — Ich habe unter den ähnlichen Instrumenten die Kuhlmannwage herausgegriffen, weil ich sie auf Grund von Erfahrungen, die sich über rund zwei Jahrzehnte erstrecken, empfehlen kann und weil sie unter den Mikrowagen die größte Verbreitung besitzt. Doch bauen auch andere Firmen ähnliche Wagen, wir erwähnen z B Sartorius-Göttingen, Bunge-Hamburg, P. Stuckrath-Friedenau b Berlin, Starke & Kammerer-Wien, Nemetz-Wien. Über die Wage von Longue vgl Pregl-Welter, La Mikro-Analyse Organique Quantitative, Paris 1923. — Über Erfahrungen mit der Sartoriuswage s z B Ad Thiessen, Mch II (1924) 1. Über die F. Holtzzsche Ultrawage s B 58 (1925) 266, 961, 1924, Ch-Z 1925 Nr 130.

§ 22. Die mikrochemische Wage von Wilhelm H. F. Kuhlmann.

I

Die Wage¹²⁷ (Abb 40) besitzt einen etwas über 20 g schweren, massiven Messingbalken von 70 mm Länge, dessen Oberkante mit den für den Reiter nötigen Einkerbungen versehen ist, der Balken spielt auf Steinschneiden und ebenen Lagern. Die Empfindlichkeit ist bis zur Maximalbelastung von 20 g praktisch konstant. Die Spitze des Zeigers, sowie eine kleine Skala werden mittels eines vergrößernden Zylinderspiegels betrachtet.

Das Reiterlineal besitzt im ganzen nur 100 Kerben, da der Reiter 5 mg wiegt, muß die Einrichtung so getroffen sein, daß

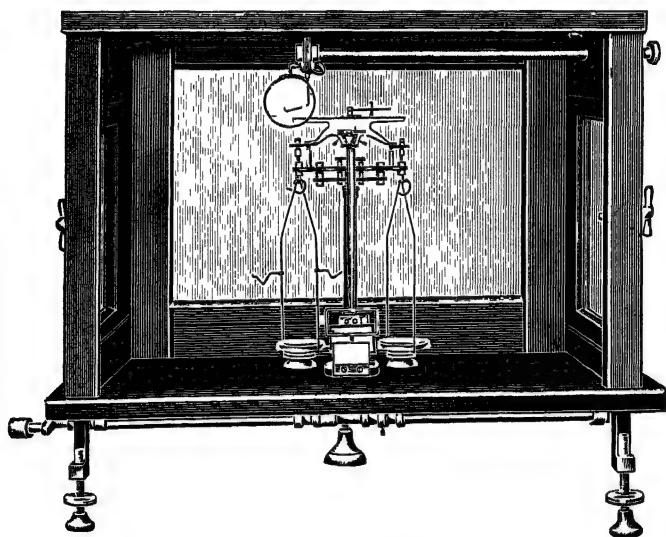


Abb 40 Kuhlmannwage 15

die Wage auf Null einspielt, wenn der Reiter in der ersten Kerbe links sitzt. Dagegen entspricht sein Gewicht zehn Milligrammen, wenn er den Platz in der letzten Kerbe rechts einnimmt. Um das Aufsetzen des Reiters zu erleichtern, hat Pregl eine (für den Kurzichtigen entbehrliche) Lupe an der Reiterverschiebung anbringen lassen, damit der Reiter sicher die tiefste Stelle der Kerbe einnimmt, gibt man ihm nach dem Aufsetzen auf das Lineal mittels der Reiterverschiebung wiederholt einen leichten Stoß, so daß er jedesmal einen Augenblick pendelt. Das Lineal ist mit Ziffern von 1—10 versehen, welche ganze Milligramme bedeuten. Aus der Stellung des Reiters ist also die dritte und vierte Gramm-

¹²⁷ Bezugsquelle: Wilh. H. F. Kuhlmann, Hamburg, Steilshöperstr. 103

dezimale abzulesen. Die fünfte ergibt sich aus dem Ausschlag unmittelbar, die sechste wird geschätzt. Kuhlmann justiert die Wage so, daß die Ausschlagsdifferenz für ein Zehntelmilligramm 10 Teilstrichen der (gespiegelten) Zeigerskala entspricht. Wenn also der Zeiger rechts bis 4,9, links bis 2,6 ausschlägt, so ist die Schale links, wo sich das Wagegut befindet, um 2,3 Hundertstelmilligramme schwerer. Steht hierbei der Reiter auf dem Strich 5,8, so beträgt das Gewicht in Milligrammen

5,823

Es empfiehlt sich bei genauen Wagungen den Reiter dann noch um einen Zahn nach rechts, also in unserem Fall auf die Kerbe 5,9, zu verschieben, der Ausschlag soll in diesem Falle so sein, daß sich eine Ausschlagsdifferenz von 7,7 Hundertstelmilligramm im entgegengesetzten Sinne ergibt. Trifft dies nicht zu, so nimmt man das Mittel aus den beiden Ablesungen¹²⁸. Die übrigen Gewichte werden wie bei den gebräuchlichen Analysenwagen berücksichtigt.

Zu beachten ist noch folgendes. Wenn die Arretierungsvorrichtung der Wage ausgelöst (nach rückwärts gedreht) wird, so werden zuerst bloß die Schalen frei. Kommen sie dabei, wie dies in der Regel zutreffen wird, ins Pendeln, so arretiert man neuerdings und wiederholt dieses Spiel so lange, bis die Schalen auf das Senken der Arretierungsstifte überhaupt so gut wie nicht mehr reagieren. Dann erst dreht man die Arretierungskurbel vorsichtig so lange, bis Gehänge und Balken frei werden und die Arretierungswelle nicht mehr weiter gedreht werden kann. Man bekommt bald ein Gefühl dafür, wie schnell man drehen muß, damit der Balken nur kleine Schwingungen vollzieht. Die ersten Schwingungen, die sich nach dem Freimachen einstellen, sind oft nicht ganz regelmäßig, sie werden daher nicht beachtet, dagegen wird die 5. und 6., oder besser die 5., 6. und 7. Schwingung abgelesen, und zwar nach Pregl am zweckmäßigsten so, daß man die Zehntelintervalle (d. h. die Tausendstelmilligramme) als Einheit betrachtet. Wenn also der Ausschlag, wie oben angegeben, 4,9 Teile nach rechts beträgt, so merkt (oder notiert) man sich die Zahl „49“, bei der nächsten Schwingung die Zahl „26“. Gewöhnlich wird der folgende (siebente) Ausschlag nicht mehr „49“, sondern vielleicht „48“ oder „47“ sein. Man nimmt dann das Mittel aus dem

¹²⁸ Ist eine Wage schon lange im Gebrauch, so kann es wohl vorkommen, daß ein Teilstrich am Reiterlineal nicht mehr 10 Teilstrichen Ausschlagsdifferenz entspricht. Es stehen dann zur Beseitigung dieser Unstimmigkeit zwei Wege offen: entweder man bestimmt das in Rede stehende Verhältnis durch eine Reihe von Ablesungen, aus denen man das Mittel nimmt, und legt für die Ausschlagsdifferenzen von 1 bis z. B. 87 eine Tabelle an, die den Werten von 1 bis 100 Tausendstelmilligrammen entspricht, oder man verändert die Empfindlichkeit durch Drehen der Schwerpunktschraube. Ich ziehe den ersten Weg vor. Noch besser ist es natürlich, die Schneiden nachschleifen zu lassen.

funften und siebenten Ausschlag und die Differenz ist dann natürlich nicht „23“ sondern „22“ Diese Rechnungen sind so einfach, daß man sich schnell daran gewöhnt, sie im Kopfe zu machen, während die Wage schwingt. Wir brauchen nicht hinzuzufügen, daß „Ausschlagsdifferenz“ nicht identisch ist mit „Nullpunktverschiebung“, diese ist selbstverständlich die Hälfte von jener, wird aber hier nicht weiter berücksichtigt.

Daß Ausschläge, welche nach derselben Seite hin erfolgen, zu addieren sind, versteht sich.

Es ist nicht zweckmäßig, die Wage allzu große Schwingungen machen zu lassen.

Bei sorgfältigem Arbeiten wird der Unterschied zweier aufeinanderfolgender Wagungen nicht größer als 0,002 mg ($= 2 \mu\text{g}$) sein.¹²⁹

II

Aufstellung und Behandlung der Wage. Die Wage soll auf einer Marmorplatte stehen, die z. B. unter Vermittlung einer Zwischenlage von Bleiblech auf eingemauerten, eisernen Wandkonsolen ruht.

Um die Wage gegen zufällige Verschiebungen zu schützen, lasse ich in der Nähe der Mitte der Bodenplatte unter oder an dem Lager der Arretierungswelle einen Haken anbringen, in dem ein zweiter Haken eingreift, der das obere Ende einer Messingstange bildet, die durch eine Bohrung der Marmorkonsolplatte hindurchgeht und die am anderen Ende mit einer Schraubenmutter und einer Feder versehen ist. Die Abb. 41 zeigt diese einfache Vorrichtung (die auch bei den gewöhnlichen kleinen Analysenwagen gute Dienste leistet) in Vorderansicht bzw. Durchschnitt in $\frac{1}{4}$ natürlicher Größe. B und B' sind die Lager der Arretierungswelle, GG' stellt die Bodenplatte des Gehäuses, CC' die Marmorkonsolplatte vor.

Vor der Aufstellung und auch im Gebrauch ist die Wage (z. B. einmal im Semester) einer gründlichen Reinigung zu unterziehen, diese hat namentlich dann Platz zu greifen, wenn die Arretierungskontakte kleben, d. h. die Wage beim Freimachen nicht zu schwingen anfangt.¹³⁰ Das wichtigste ist die Reinigung der erwähnten Kontakte, der Schneiden und der Lager. Sie erfolgt

¹²⁹ Daraus ist nicht zu folgern, daß man mit der Wage in der Lage sei, das Gewicht eines beliebigen Körpers tatsächlich auf $0,002 : 20000 = 10^{-7}$ genau zu bestimmen, denn erstens sind die Gewichte nur auf höchstens 1–2 Hundertstelmilligramm genau (ändern sich auch mit der Zeit ein wenig) und zweitens ist die Oberfläche vieler Körper ständigen Veränderungen ausgesetzt und daher kaum genau reproduzierbar. Endlich pflegen bei den gewöhnlichen Wagungen die Schwankungen von Luftdruck und Temperatur nicht berücksichtigt zu werden, was indes u. U. durchaus notwendig ist. Dies alles ändert nichts an der Richtigkeit des Satzes, der der Anwendung der Wage zugrunde liegt, daß nämlich die Genauigkeit der notwendigen Differenzwagungen mit den Forderungen des Zentigramm- und Milligrammverfahrens im allgemeinen in Einklang steht.

¹³⁰ Privatmitteilungen Dr. h. c. Kuhlmanns, vgl. auch dessen Gebrauchsanweisung, teilweise nach Pregl, O. A.

durch Abreiben mit kleinen Rehlederlappchen, die man mittels einer guten Elfenbeinpinzette so faßt, daß nur das Leder mit den Achatflächen in Berührung kommt. Die Arbeit wird mit einer guten Lupe kontrolliert, wobei namentlich auf jede Art von Staubteilchen zu achten ist, die an einer Schneide oder an der Zeigerspitze kleben können. Bei sorgfältiger Betrachtung der Planlager wird man mit der Lupe öfter eine feine Linie wahrnehmen, die der Schneide entspricht. In diesem Fall sind diese sowohl wie auch das Lager so lange vorsichtig abzureiben, bis die Linie völlig verschwunden ist. Nur dann kann auf eine entsprechende Konstanz der Ruhelage gerechnet werden. Balken, Reiterlineal, Gehänge werden außerdem abgepinselt, die Schalen und Bugel mit einem großen Rehlederlappen abgewischt. Den Balken selbst berührt man möglichst nicht mit den Fingern, man faßt ihn vielmehr stets am oberen Teil der Zunge mittels Rehleder an, auf

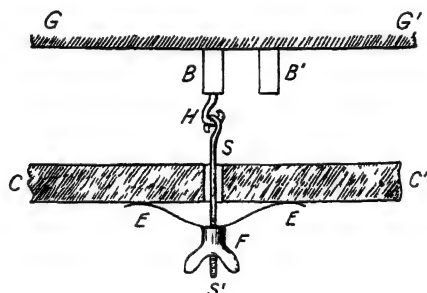


Abb 41. Fixierung der analytischen Waage auf der Konsolplatte

die Spitze der letzteren ist besonders zu achten. Wei zu feuchten Fingern neigt, tut gut, sich während der gedachten Manipulationen öfter die Hände zu waschen.

Vor der Zusammenstellung kontrolliert man das Funktionieren der Anetierungs-vorrichtung, entfernt etwa vorhandenen Staub und fettet ihre Lager, wenn nötig, mit einer Spur Uhmacheröl ein. Hierauf wird die Anetierung gehoben und der Balken aufgelegt, der natürlich, weil der Reiter fehlt, nach rechts umkippt. Indem man mittels eines Pinsels einen leichten Druck auf die linke Seite der Zunge ausübt, bringt man den Balken zum Umkippen nach links. Während er sich in dieser Lage befindet, hängt man das linke Gehänge ein. Man laßt mit dem Druck vorsichtig nach, der Balken kommt nun in die horizontale Lage. Hierauf hängt man das rechte Gehänge ein. Darauf folgt das Einhängen der Schalen. Sehr bequem lassen sich diese Arbeiten vornehmen, wenn das ganze Glasgehäuse von der Grundplatte abgehoben werden kann, eine Einrichtung, die Kuhlmann auf Wunsch besorgt. Die Waage wird feiner unter Beobachtung des Senkels

horizontal gestellt, an der Konsolplatte befestigt (s o) und in bezug auf das Funktionieren der Arretierung geprüft Auch kann jetzt schon festgestellt werden, ob der Zeiger nach dem Aufsetzen des Reiters annähernd auf Null einspielt Ist dies nicht der Fall, so kann die Fahnnenschraube vorsichtig mittels der Elfenbeinpinzette betätigt werden

Die Wage wird nun zum Temperatenausgleich einige Stunden bei offenen Türen sich selbst überlassen (Felgenträger, s u)

Hierauf werden alle Fenster geschlossen, die linke Hand ergreift die Arretierungskurbel links, die rechte legt man symmetrisch dazu an die Seite des Gehäuses, um dessen Temperatur möglichst gleichförmig zu beeinflussen Wird jetzt entarretiert, so wird der Balken im allgemeinen eine um ein paar Hundertstelmilligramme andere Ruhelage einnehmen als vorher Ist die Abweichung groß, so muß mit der Fahnnenschraube manipuliert und danach neuerdings einige Zeit gewartet werden Meist wird dies nicht der Fall sein, und man kann dann die Einstellung der Wage — während sie schwingt — mittels einer der Fußschrauben auf „Null“ bringen Dieses letztere von Pregl empfohlene Verfahren ist wohl physikalisch nicht ganz einwandfrei, aber praktisch zulässig und jedenfalls äußerst bequem

Ein gutes normales Auge kann die Ablesung ohne weiteren Behelf vornehmen und lernt namentlich die Intervalle (Tausendstelmilligramme) bald schätzen Für ein kurzsichtiges (und nicht völlig korrigiertes) Auge ist die Anwendung einer „Feinohilupe“¹³¹ sehr zu empfehlen Man braucht dann nicht zu fürchten, daß die vom Kopf des Beobachters ausgehenden Wärmestrahlen die Ablesung nennenswert beeinflussen

Weiters überzeugt man sich von der Gleichheit der beiden Balkenarme, die in der Regel vorhanden sein wird Man verbindet damit die Prüfung auf die Empfindlichkeit bei der Maximalbelastung von 20 g Ist die Wage nicht gleicharmig, so notiert man das Verhältnis der Balkenarme, um es in den wenigen Fällen berücksichtigen zu können, wo dies notwendig ist

Als nächste Übung empfehle ich die Eichung der Zentigrammstücke des Gewichtsatzes (Die übrigen Gewichte werden fast nur zu Tarierzwecken benötigt und brauchen deshalb, wenn nicht besondere Gründe vorliegen, gar nicht sehr genau justiert zu sein) Da man den Reiter am häufigsten benutzt, bezieht man die Zentigrammgewichte auf ihn als Einheit in dem Sinne, daß man sein Gewicht genau gleich 5 Milligrammen annimmt Natürlich stellt man die betreffenden Zahlen in einer kleinen Tabelle zusammen

¹³¹ S z B die Druckschrift „Med 9“ von Carl Zeiss, Jena Bei sehr guter Beleuchtung ist evtl der „Stereoaufsatz“ S 16 als Lupe verwendbar

Bei den Wagungen von Tiegeln, Absorptionsapparaten usw. benutzt Pregl Trierfläschchen (die zugleich mit der Wage bezogen werden können), in die er Schrotkörner einfüllt. Über die Einzelheiten des Verfahrens vergleiche Pregls Werk¹³² oder mein Praktikum¹³³. Zweckmäßig ist es, ein zweites (evtl. drittes) Zentigrammstück anzufertigen¹³⁴, damit man beim Übergang von z. B. 4,59 auf 4,60 g die Fehler des Gewichtssatzes ausschaltet. Ich bevorzuge Trierstücke, die dem zu wägenden Objekt möglichst an Gestalt und Material gleichen, also z. B. einen Porzellantiegel als Tara für den Porzellanarbeitstiegel usw. Ist die Tara zu schwer, so kann sie durch Abschleifen leicht auf das entsprechende, etwa um 1–2 mg kleinere Gewicht gebracht werden. Triergeräte und Gewichte bewahrt man am besten im Wagegehäuse auf.

Vor der Wagung wird das Gehäuse wieder 5–15 Minuten lang „gelüftet“, wie oben angegeben, dann wird die Nullage kontrolliert und, wenn nötig, die Wage durch Betätigung der Fußschrauben bei schwingendem Balken zum genauen Einspielen gebracht.

Hierauf wird gewogen und hernach evtl. nochmals die Nullage ermittelt.

Alle Objekte, die gewogen werden sollen, müssen die Temperatur des Gehäuseraumes angenommen haben, man läßt sie, wenn sie gegluht worden sind, zunächst im Laboratorium abkühlen, z. B. einen Tiegel auf dem Kupferblock usw., dann aber bringt man sie je nach ihren Dimensionen auf 5 bis 20 Minuten in die Nahe der Wage und schließlich 5–10 Minuten lang in das Innere des Gehäuses. Die Objekte werden niemals mit der Hand, sondern stets mittels Pinzetten, Drahtklemmen u. dgl. angefaßt. Glasgefäße (Absorptionsapparate, Mikrobecher) werden erst mit feuchtem Flanell, dann mit zwei trockenen Rehllederlappen abgewischt, „bis man das Gefühl des leichten Darübergleitens hat“, und dann auf einem Drahtgestell oder dergleichen (Federstiel- und Bleistiftträger) 15 Minuten sich selbst überlassen. Auf solche Weise erzielt Pregl eine stets reproduzierbare Wasserhaut¹³⁵.

Der Innenraum der Wage wird nicht getrocknet, wohl aber ist das Einbringen eines außergroßen Stückchens Pechblende nützlich, damit sich elektrische Ladungen leichter ausgleichen. Das Lüften wird am einfachsten so besorgt, daß man die Gehäusetüren in der Zeit zwischen den Wagungen überhaupt offen läßt.

Hier konnte noch folgendes eingeschaltet werden:

¹³² S. 17

¹³³ S. 53, abgedruckt aus Pregl, O. A.

¹³⁴ Pregl empfiehlt u. a. auch Aluminiumtrierstücke von etwa 5 mg Gewicht, O. M. 17.

¹³⁵ Näheres über die Behandlung der Absorptionsapparate ist aus dem oft zitierten Preglschen Werk zu entnehmen. Diese Methode, Glasgefäße zur Wagung vorzubereiten, ruht im Prinzip bekanntlich von W. Ostwald her. S. dessen Physicochemische Messungen S. 111 (Leipzig 1893), oder spätere Auflagen.

a) Kleine, dünnwandige Porzellantiegel¹³⁶ von 0,5—10 cm³ Inhalt verändern das Gewicht bei wiederholtem Ausgluhen im Bunsenbrenner oder in der elektrischen Muffel nicht merklich. Die Tiegel werden nach dem Gluhen, wie oben angegeben, abkühlen gelassen. Bei den größeren, gegen 10 g schweren Tiegeln ist die Tiegeltara (s. o.) der Schrotttara unbedingt vorzuziehen, auch muß man für eine möglichst konstante Temperatur im Wagzimmer (Gasheizung¹) sorgen. Ihre Ablesung erfolgt mittels eines im Waggehause angebrachten, $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}^{\circ}$ C angegebenden Thermometers^{136a}.

b) Platintiegel von etwa 1 cm³ Inhalt werden behufs Reinigung jedesmal mit Salpetersäure 1:1 gekocht, gewaschen und gegluht, bis die Flamme nicht mehr gelb leuchtet. Sie werden dabei fast jedesmal um eine Spur leichter. Die Tiegel können schon nach 5 Minuten gewogen werden, wenn man sie je 2 Minuten auf dem Kupferblock und 1 Minute im Gehäuse verweilen läßt^{136b}.

III

Über das Wagzimmer ist zu sagen, daß dessen Fenster nach Norden gelegen sein sollen, damit die Wage nie von Sonnenstrahlen getroffen werden kann, ebenso ist die Nähe von Öfen, Flammen und elektrischen Lampen zu vermeiden. Als künstliche Lichtquelle empfiehlt Pregl Deckenlampen (Halbwattlampen von 600 Normalkerzen). Ist die Skala nicht genügend hell, so stellt man seitlich ein kleines Spiegelchen auf. Stört die Nähe der Wand, so bringt man nach Felgentraeger¹³⁷ zwischen ihr und dem Gehäuse ein dickes Aluminiumblech an. Wird die Wage nicht gebraucht, so dreht man die Arretierungskurbel so um, daß der Griff unter die Bodenplatte der Wage zu stehen kommt. Die Wage kann dann bei zufälliger Berührung der Kurbel nicht entarretiert werden.

Wird die Wage längere Zeit nicht benutzt, so bedeckt man sie mit einem engmaschigen Tuch oder einem Pappendeckelschutzkasten, letzterer ist einige Stunden vor Benutzung der Wage zu entfernen.

Auf die sehr schnell arbeitenden Torsionsfederwagen von Haitmann und Braun und auf meine Projektionsfederwage sei an dieser Stelle verwiesen.¹³⁸

¹³⁶ Z. B. von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin, Wegclysti.

^{136a} Unveröffentlichte Beobachtungen des Hrn. Ing. Erich Schwarz.

^{136b} Über die Gewichtskonstanz von Platingeräten s. Methoden S. 273.

¹³⁷ Felgentraeger, Theorie usw. der feineren Hebelwage, Leipzig und Berlin 1907. Auch das Werkchen „Scheel, Grundlagen der praktischen Metronomie“, Braunschweig 1911, sei an dieser Stelle empfohlen. S. ferner J. J. Manley, Veränderungen des Temperaturkoeffizienten einer Präzisionswage, Proc. Roy. Soc. A 86 (1912) 591.

¹³⁸ Methoden 252, 255.

§ 23. Das Trocknen.

Mikroexsiccatoren und Trockenschranke

1 Beim Arbeiten mit sehr kleinen Objekten, z B den Donauschen Schalchen, benutzt man ein Canadabalsamglas als Hand-(Dosen-) Exsiccator¹³⁹ Im unteren Teil befindet sich das Trockenmittel, z B eine Stange Atzkali und einige Stücke gebrannten Kalks (nur diese müssen öfter erneuert werden), der obere Teil enthält z B ein Silberdrahtnetz, das man ab und zu schwach ausgluht

2 Für größere Gefäße wird der gewöhnliche Dosen-exsiccator benutzt, damit sie sich möglichst schnell abkühlen, bringt man einen Kupferblock (Platte von 1 cm Höhe und 2×2 cm Basis) in den Trockenraum (Ein ebensolches aber kleineres Block-

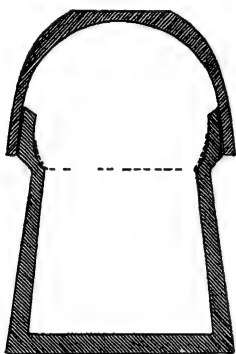


Abb 42 Mikro-Exsiccator
(²/₃ der natürl Größe)

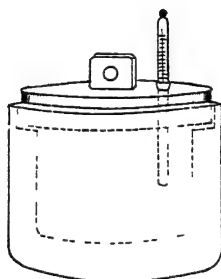


Abb 4, kleiner Stahlerscher Block
(Block in natürl, Thermometer in
halber Größe)

chen, etwa von der Größe eines Markstücks, steht z B vor der Skala in der Kuhlmannwage, ein drittes, gewöhnlicher Größe, neben derselben)

3 Als Rohrenexsiccator, z B zum Trocknen von Substanzen, die sich im Verbrennungsschiffchen befinden, benutzt Pregl einen Apparat, auf dessen Beschreibung verwiesen wird¹⁴⁰ Zu etwa notwendiger Erhitzung dient der „Regenerationsblock“ desselben Autors¹⁴¹

4 In den meisten Fällen wird man mit den üblichen Trockenschranken auskommen, übrigens läßt sich eine einfache Trocken-

¹³⁹ Donau, M 36 (1915) 385

¹⁴⁰ H Lieb, Mikroelementaranalyse, Abderhalden Biolog Arbeitsmethoden I, 3, 351 oder Pregl, O M 72, abgedruckt Praktikum S 56
— Über eine ähnliche Vorrichtung vgl Bouilliot, C 1923, II, 1170

¹⁴¹ Pregl, O M 73, Praktikum I c

vorrückung improvisieren, indem man eine Proberohre in einen etwa 100 cm³ fassenden Kolben einsenkt, der am Asbestdrahtnetz erhitzt werden kann. Im Proberohrchen stecken mittels eines dreifach gebohrten Korks ein Thermometer und ein Knierohr, durch das man getrocknete Luft einleitet, ein zweites ermöglicht den Austritt der feuchten Luft. Tiegel, Fällungsschälchen und dergleichen werden entweder an einem Haken aufgehängt, den man in der Nähe der Thermometerkugel anbringt oder auf ein Drahtnetz oder dergleichen aufgelegt (J. Donau).

5. Bequem ist auch ein Stahlerscher Block, der natürlich in kleineren Dimensionen ausgeführt werden kann. Vergleiche die Abbildung 43, die nur insofern einer Erläuterung bedarf, als das eingezeichnete Thermometer ein sog. kurzes Thermometer ist. Es ist nämlich nur von 5 zu 5 Grade geteilt und infolgedessen, obwohl es bis 360° reicht, nur 8 cm lang. Solche Thermometer sind für viele Zwecke ausreichend genau und dabei sehr handlich.

Über das Trocknen bei Gluhtemperatur ist hauptsächlich zu sagen, daß man die Plattingefäße kaum je direkt mit der Flamme erhitzt, sondern in der Regel auf einer passenden Unterlage, als welche sich gewöhnliche Porzellantiegel, deren Deckel oder Quarzgutuhrgläser von etwa 5 cm Durchmesser besonders eignen.

6. Auf die von Pregl¹⁴² angegebenen Wagegläser sei verwiesen.

§ 24. Über Rückstandsbestimmungen.

1. Unter Rückstandsbestimmungen verstehen wir Bestimmungen, bei denen eine gegebene Substanz durch irgendwelche Prozesse ohne Wechsel des Gefäßes und ohne Wasch- oder Filtrieroperationen in eine zweite einheitliche Substanz übergeführt wird. Derartige Bestimmungen sind die einfachsten und infolgedessen im allgemeinen die genauesten Analysen, auch erfordern sie unter günstigen Umständen außer dem Titrieren des Arbeitsgefäßes nur noch zwei Wägungen. Man kann also auch von einer „Methode der drei Wägungen“ sprechen. Die ersten derartigen Mikroanalysen haben wohl W. Nernst und E. H. Riesenfeld ausgeführt, später haben sich namentlich O. Brill und der Verfasser mit dem Gebiet beschäftigt. Literatur hierüber Methoden S. 181, daselbst auch (z. B. S. 268) Angaben über Rückstandsbestimmungen mit 12–90 µg Substanz.

Besonders einfach gestalten sich die Rückstandsbestimmungen z. B. bei den organischen Edelmetallsalzen, wie Chloroplatinaten, ferner bei Chromaten organischer Basen, bei Kupfersalzen organischer Säuren usw. Bei manchen Metallverbindungen ist auf ihre

¹⁴² Pregl, O. M. 70, 105, Praktikum S. 58, 59.

Flüchtigkeit Rücksicht zu nehmen (valeriansaures Kupfer und andere Kupferverbindungen¹⁴³, Dimethylglyoxim-Nickel¹⁴⁴, Platinchlorid¹⁴⁵

Zu den Bestimmungen verwendet man a) Porzellantiegel von 0,5—2 cm³ Inhalt, b) Platintiegel von etwa 1 cm³ Inhalt, c) die nach dem Verfahren von J. Donau (S. 94) hergestellten Bugelschälchen aus Platinfolie, d) die in der Mikroelementaranalyse benutzten Platinschiffchen. Die unter c) und d) genannten Gefäße gestatten wegen ihrer raschen Abkühlung das schnellste Arbeiten, nur muß man sich vor ihrer Anwendung (etwa durch einen qualitativen Versuch) überzeugen, daß bei der betreffenden Reaktion kein Überschaumen erfolgt. Wesentlich langsamer kühlen schon

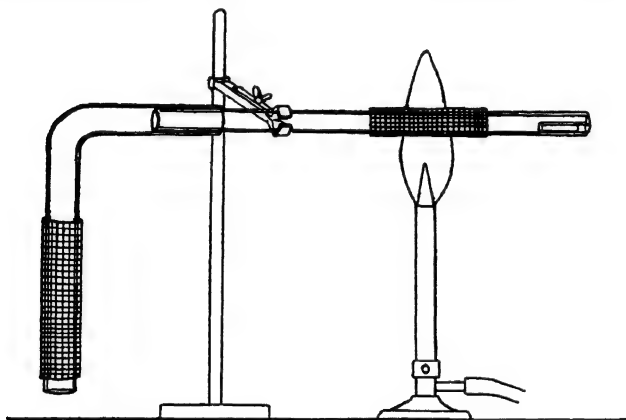


Abb. 44. Pregls Mikromuffel.

die unter b) genannten Tiegel aus, deren Gewicht etwa 2 g beträgt, und am langsamsten arbeiten Porzellantiegel, deren völlige Gewichtskonstanz erst nach etwa einer halben Stunde eintritt (vgl. S. 79, 80).

Für das Arbeiten mit den Gefäßen a und b empfiehlt Pregl¹⁴⁶ einige Vorsichtsmaßregeln, auf die verwiesen sei.¹⁴⁷

Chromsalze glüht Pregl stets im Porzellantiegel; dagegen habe ich Quecksilberchromat unzählige Male in Donauschen Schälchen erhitzt¹⁴⁸, ohne mehr als eine leichte Anlauffarbe an der Stelle zu bemerken, wo sich das Salz im Tiegel befunden hatte.

¹⁴³ Vgl. insbesondere H. Meyer, O. A., 341 ff.

¹⁴⁴ Tchugacoff, Z. anorg. Ch. 46 (1905) 144.

¹⁴⁵ Langer und Viktor Meyer, Pyrochem. Untersuchungen, Braunschweig 1885.

¹⁴⁶ Pregl, O. M. 160, Praktikum 60. E. Suschnig hat in meinem Laboratorium manchmal (namentlich bei Bestimmung von Rubidium und Caesium) Schwierigkeiten gehabt, die letzten Reste von Pyrosulfat mittels Ammoncarbonat zu entfernen. Dagegen gab Zusatz von einem Tropfen konz. Ammoniak und von einer Spur Alkohol gute Resultate. M. 42 (1921) 401.

¹⁴⁷ Vgl. auch Fresenius, Quant. Analyse, I, 81 (Braunschweig 1903).

¹⁴⁸ Methoden 232, 268, 277.

2 Zum Erhitzen der Gluhschiffchen benutzt Pregl eine Glas-
iohre, seine sog „Mikromuffel“¹⁴⁹

Die Abb 44 macht eine genaue Beschreibung entbehrlich
Das horizontale Rohr ist ein Jenaer Verbrennungsrohr von 10 mm
außerm Durchmesser, das winkelig gebogene ist 15 mm stark
Um den notwendigen heißen Luftstrom zu erzeugen, erhitzt man
letzteres mittels eines liegenden Bunsenbrenners an der Stelle,
wo es mit Drahtnetz umwickelt ist Das Abrauchen der im
Schiffchen befindlichen, mit Schwefelsäure versetzten Probe (z B
von organischem Kaliumsalz) dauert etwa 6 Minuten

3 Auf die „Halbmikromethode“ der Extraktbestimmung nach
A C Rottinger sei aufmerksam gemacht^{149a}

§ 25. Behandlung der Niederschläge.

Bei der Behandlung der Niederschläge haben die verschied-
densten Makroverfahren als Vorbild gedient In der letzten Zeit
haben wir die Methoden bevorzugt, bei denen das Fallungs-
gefaß mit dem Niederschlag gewogen wird Man erspart
hierbei das quantitative Ueberführen des Niederschlages und bringt
(wenigstens in den meisten Fällen) damit auch die „Methode der
drei Wägungen“ (S 82) zur Anwendung Nach mancherlei anderen
Versuchen¹⁵⁰ hat es sich als einfach und zweckmäßig heraus-
gestellt, ein kleines Tauchfilter¹⁵¹, das wir „Saugstäbchen“
nennen, mit dem Fallungsgefaß mitzuwägen Dieses Verfahren
arbeitet so rasch und genau, daß mir die meisten anderen Methoden
entbehrlich erscheinen Damit soll natürlich nicht gesagt sein,
daß man z B mittels der Preglschen Filtriermethoden nicht auch
ausgezeichnete Resultate erzielen könne Über diese letzteren Me-
thoden ist in des genannten Verfassers Organ Mikroanalyse
nachzulesen Über einige Abänderungen vergl die Literatur¹⁵²
Von den älteren Methoden wird nur eine einzige beschrieben, die
Dr Donau in meinem Institut ausgearbeitet und die sich in sehr
vielen Fällen als brauchbar erwiesen hat

Das Arbeiten mit dem Saugstäbchen.

1 Die Apparatur ist grundsätzlich dieselbe, ob man den
Niederschlag bei etwas über 100° oder bei Glühhitze trocknet

¹⁴⁹ Pregl, O M 162 und Mch II (1924) 75, Praktikum S 61

^{149a} Osterr Ch-Z 29 (1926) 1

¹⁵⁰ M 34 (1913) 553, E Gartner, M 41 (1920) 477

¹⁵¹ Stahler-Tiede-Richter, I, 680, Leipzig 1913 Vgl auch
H Carmichael, Fr 10 (1871) 82

¹⁵² Wintersteiner, Mch II (1924) 14, v Szent-Gyorgyi, C 1923,
IV, 389, Strebing, Osterr Ch-Z 21 (1918) 71, 72, 74, Mch I (1923) 58,
O Wagner, Z ang Ch 36 (1923) 494, P H Prausnitz, Ch-Z 48 (1924) 109,
Pollak, Mch II (1924) 189

Nur benutzt man im ersten Fall vorwiegend Geräte aus (widerstandsfähigem) Glas, im letzten Falle Porzellan-, Quarz- oder Platingeräte. Die ersteren kann man sich leicht selbst herstellen, für die letzteren folgen unten die notwendigen Winke

a) Der Niederschlag wird nicht gegluht, sondern bei z. B. 140° getrocknet (Beispiel Chlorsilber)

Die Apparatur besteht in diesem Falle aus

α) Dem Mikrobecher (Abb 45a), der aus einer Proberöhre aus Schottischem Gerateglas hergestellt wird, Gewicht 2—3 g Inhalt 5—10 cm³

β) Einem hohlen Glasstopfen b mit zartem Stiel, Gewicht 1—1½ g. Der Stopfen braucht nicht eingeschliffen zu sein, er ist überhaupt entbehrlich, falls nicht hygroskopische Substanzen in Betracht kommen

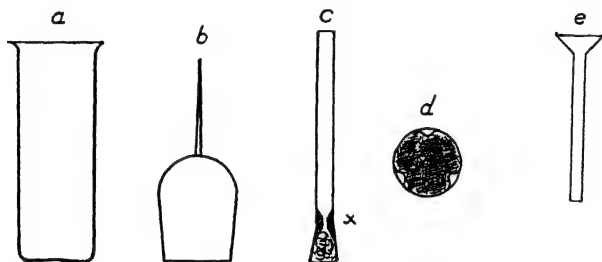


Abb 45 Mikrobecher und Saugstabchen, $\frac{2}{3}$ der natürlichen Größe

γ) Einem „Stabchen“ c, das zur Filtration dient. Gewicht etwa 1 g. Dieses Stabchen kann leicht vor der Lampe hergestellt werden. Man läßt zu diesem Zwecke ein Röhrchen von 2 mm Lumen und 1½ mm Wandstärke zuerst an der Stelle x auf ½ mm zusammenfallen, erweitert dann das kurze Ende ein wenig, steckt daselbst evtl. einen Platinpfropfen mit Stiel hinein und bringt hierauf mittels einer Pinzette zuerst groben, dann feinen Goochtiiegelasbest^{152 a} in die trichterartige Erweiterung. Hierauf wird das Röhrchen in die Saugvorrichtung gebracht und unter maßigem Saugen mit einer Aufschlemmung von Asbest, die man wiederholt aufgießt, zu einem guten Filter gestaltet. Man trocknet über einem Zundflämmchen und stulpt schließlich in einer kleinen Ge-

^{152 a} Bisher wurde mit bestem Erfolg „chemisch reiner Asbest“ von Hegershoff, Leipzig, benutzt, bei den winzigen Mengen, die zur Herstellung eines Stabchens erforderlich sind, dürften auch andere Sorten befriedigen. Ich erwähne dies, weil mir Prof. Pregl kürzlich mitteilte, daß es jetzt sehr schwer sei, Asbest zu erhalten, der bei der Verwendung im Filterröhrchen konstantes Gewicht zeige. Für das hier besprochene Verfahren ist dies kaum von Belang, da die notwendige Asbestmenge beim Filterröhrchen vielleicht 10—20mal so groß ist wie beim Stabchen.

blaseflamme den unteren Rand einige Male nach innen um Vgl Abb 45 d, welche die vergrößerte Ansicht des Filterbodens von unten zeigt

Stabchen und Mikrobecher werden hierauf in der von Pregl empfohlenen Weise zuerst mittels heißer Chromschwefelsäure, Salpetersäure und Wasser gereinigt. D. h. man bringt die Säuremischung in den Becher, setzt das Filtrierstabchen ein, so daß die Säure den Asbest durchtränkt, und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbad. Hernach wird der Becher mit heißem Wasser ausgespült und das Filter an der Pumpe gewaschen, wie unten bei der Niederschlagsbehandlung ersichtlich. Dann erfolgt die Reinigung mit heißer Salpetersäure und Wasser in gleicher Weise. Schließlich wird der Becher eine Zeitlang ausgedampft.

b) Der Niederschlag muß gegluht werden. Die Apparatur ist eine ganz ähnliche, nur benutzt man an Stelle des Mikrobeckers einen dünnwandigen Porzellantiegel von etwa 5 cm³ Fassungsraum. Das Saugstabchen ist in diesem Fall aus Quarzglas, Platin oder Porzellan herzustellen, evtl. auch bloß aus schwer-schmelzbarem Glas¹⁵³.

Das Quarzstabchen wird durch Zusammenschmelzen von zwei Röhrchen im Knallgasgebläse erhalten. Es wird ganz wie das Glasstabchen mit Asbest beschickt und vorbereitet, das Umbiegen des Randes entfällt^{153 a}.

Platinstabchen mit Neubauerfilterboden (Abb 45 e) können bei Heraeus in Hanau bezogen werden. Gewicht etwa 2,3 g. Porzellanfilterstabchen werden von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin nach meinen Angaben hergestellt. Nach den bisherigen Beobachtungen^{153 b} bewahren sich derlei Stabchen sehr. Sie sind chemisch widerstandsfähig, daher gewichtskonstant, filtrieren schnell und halten auch feine Niederschläge zurück.

2. Gebrauch des Stabchens. a) Wägung. Nach der Reinigung wird das Stabchen bei einer passenden Temperatur getrocknet. Hierzu benutze ich den gewöhnlichen Trockenschrank, der z. B. im Falle Chlorsilber auf 130 bis 150° eingestellt ist. Damit die etwa von der Reinigung noch vorhandenen Wassertropfen nicht zum Sieden kommen, legt man Becher und Stabchen zuerst für kurze Zeit in den geöffneten Schrank. Sind die Tropfen verschwunden, so erhitzt man etwa 10 Minuten lang bei geschlossener Tür, läßt abkühlen, setzt evtl. den Stopfen auf und wischt nach S. 79 Stopfen und Becher feucht und trocken ab. Dann bleibt die kleine Apparatur 10 Minuten neben und 5 Minuten in dem Wäagehause. Endlich wägt man auf 5 µg genau.

¹⁵³ Becher aus Quarzglas haben sich wegen der schwer zu erzielenden Gewichtskonstanz bisher nicht bewährt.

^{153 a} Mit Stabchen, deren Filterboden aus Quarzfritte besteht, sind Versuche geplant.

^{153 b} Unveröffentlichte Versuche des Herrn Ing. Erich Schwarz.

Besteht das zu wägende Analysenmaterial aus einzelnen losen Stücken (Krystallen), so kann das Stabchen in den Becher gestellt werden. Sonst legt man es z. B. quer auf den oberen Rand des Bechers, der zu diesem Zweck einen Schnabel oder deren zwei erhält. Hierauf wird wieder auf $5\text{ }\mu\text{g}$ genau gewogen. Man legt das Stabchen auf ein sauberes Uhrglas und schreitet zur Auflösung.

b) Das Auflösen und Fallen geschieht nach den bei der Makroanalyse erprobten Vorschriften. Soll also z. B. Chlorsilber gefällt werden, so wird die Substanz (Kochsalz) in ein bis zwei Kubikzentimetern Wasser gelöst und dann Salpetersäure und Silbernitrat hinzugefügt. Der Becher wird auf das Wasserbad gestellt (oder eingehängt) und öfter geschwenkt, bis sich der Niederschlag gut geballt hat. Man kann dann leicht beurteilen, ob ein weiterer Tropfen Reagens noch einen Niederschlag hervorbringt.

c) Das Filtrieren. Inzwischen hat man die Asbestschicht des Stabchens mit einem Tropfen Wasser benetzt (damit sicher kein Fäserchen beim weiteren Handtieren wegfällt) und hierauf an die Saugvorrichtung P b a (Abb. 46), die von einer Retortenklemme gehalten wird, mittels des Schlauches s angeschlossen. Soll kalt gewaschen werden, so wird der Becher in eine zweite Klemme eingespannt, die von derselben Stativsaule wie P getragen wird, beim heißen Waschen bleibt der Becher z. B. auf dem Wasserbad. Da das Glas bei längerer Einwirkung immer vom Dampf angegriffen wird, stellt man den Mikrobecher in einen hohen Tiegel oder dergleichen. In jedem Fall ist das Stabchen derart in den Becher einzusenken, daß dessen Boden den unteren Rand des Stabchens berührt.

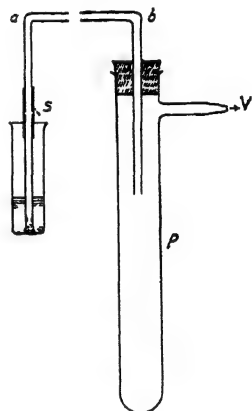


Abb. 46 Filtration mittels des Stabchens

Im Interesse der Bewegungsfreiheit macht man das Stück a b nicht zu kurz, 10–12 cm dürften meist genügen. Bei V ist ein mindestens $\frac{1}{2}$ m langer, dünner Schlauch angeschlossen, an dem mit dem Munde oder mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt werden kann. Zur bequemen Absperrung schiebt man einen Quetschhahn darauf. Ist der Niederschlag von der Lösung befreit, so spritzt man Waschmittel in den Becher und wiederholt dieses Verfahren nach Bedarf.

Soll geprüft werden, ob das Auswaschen vollendet ist, so wird das Auffanggefäß P ausgespült, neuerdings Waschflüssigkeit aufgegossen usw.

Schließlich werden Becher und Stabchen bei der erforderlichen Temperatur im Trockenschrank getrocknet, nach dem Erkalten

feucht und trocken abgewischt und wie oben gewogen. Natürlich kann das Trocknen auch so geschehen, daß man bei passender Temperatur einen Luftstrom durch Stabchen und Becher hindurchsaugt.

Das Arbeiten mit Niederschlägen, die gegluht werden müssen, erfolgt ganz analog. Wägung und Fällung werden wie gesagt in einem Porzellantiegel vorgenommen, der nicht feucht und trocken abgewischt zu werden braucht, wohl aber ist natürlich für guten Temperatúrausgleich zu sorgen (vgl. S. 79). Außerordentlich schnell, sauber und genau arbeitet das Platinstabchen.

Die Stabchenmethode hat sich bei einer großen Zahl von Bestimmungen bewährt. Im Anfang fürchtete ich, daß Asbestfasern in größerer Menge vom Filterboden herabfallen und damit das Filter verschlechtern könnten. Es wurde deshalb auf die Asbestlage noch ein kreisrundes Stück perforierte Platinfolie aufgelegt. Diese Vorsichtsmaßregel hat sich bei den Mikrostabchen als unnötig herausgestellt. Für größere Stabchen ist sie empfehlenswert. — Als besonderer Vorteil der Stabchenmethode sei hervorgehoben, daß sie geringere Anforderungen an die Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des Arbeitenden stellt, als vielleicht irgendein quantitatives Filtrierverfahren.

Die oben erwähnten Preglschen Methoden der Niederschlagsbehandlung dienen hauptsächlich bei der Bestimmung von Halogen- und Sulfation.¹⁵⁴

§ 26. Fortsetzung Die Donauschen Filter.

Die Donauschen Filter sind kleine Goochziegelchen, die man selbst aus Platinfolie herstellt. Sie waren ursprünglich zum ausschließlichen

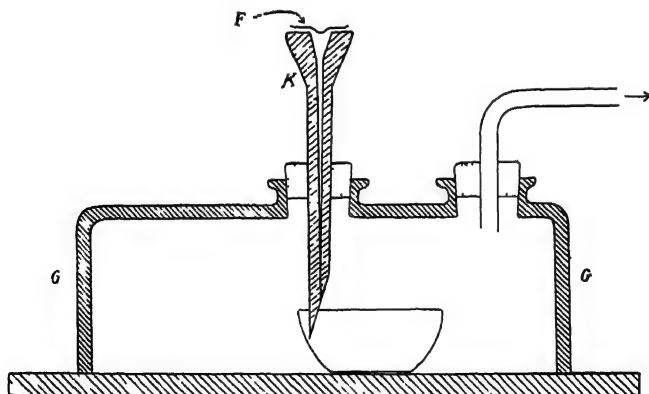


Abb. 47 Filtriercapillare mit Absaugeglocke

Arbeiten mit der Nernstschen Mikrowage bestimmt. Infolgedessen mußte ihr Gewicht sehr klein gewählt werden und damit waren den Methoden einige Beschränkungen auferlegt. Weil die Donauschen Methoden mit

sehr kleinen und leichten Gefäßen arbeiten, können die Wagungen schnell und mit geringem Aufwand an Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. Denn da die Gefäße sehr rasch konstantes Gewicht annehmen, hat man nur auf die Unveränderlichkeit der Ruhelage bei der Wage zu achten, bzw. etwaige Änderungen entsprechend zu berücksichtigen. Als nicht zu unterschätzender Vorteil kommt auch der geringe Materialpreis der Gefäße in Betracht¹⁵⁵

Die Filtriercapillare für die weiter zu beschreibenden Methoden benötigt man meine Filtriercapillare¹⁵⁶ Abb 47 u 48, ein oben eben

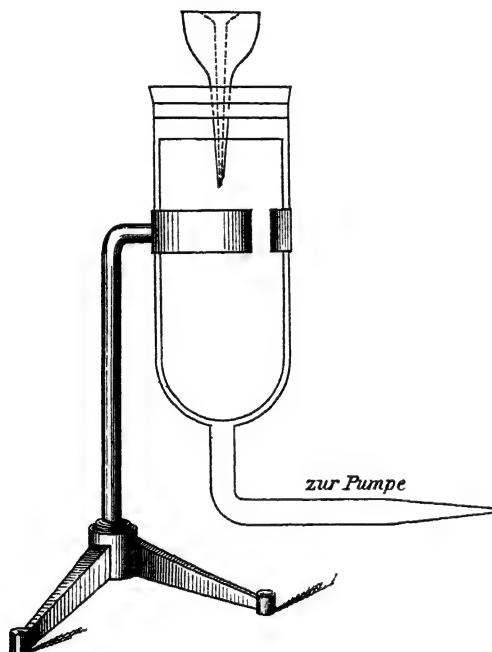


Abb 48 Filtriercapillare mit Donauscher Absaugvorrichtung

geschliffenes Glasröhrchen, das in der Abbildung mit einem aufgelegten Papiermikrofilter (kreisrundes Scheibchen mit aufgebogenem eingeflettetem

¹⁵⁵ In einer Kritik meines Praktikums (Mikrochemie II [1924] S. 198) wird das Arbeiten mit den Donauschen Filterschälchen als überholt hingestellt, der Preglsche Mikro-Neubauertiegel sei zweckmäßiger. Ich mochte daran erinnern, daß der letztere rund das hundertfache Gewicht der ersteren besitzt, wo also die Kostenfrage eine Rolle spielt, wird man das Donausche Schälchen, mit dem ich selbst auch gute Erfahrungen gemacht habe, doch gelegentlich gern anwenden. Berücksichtigt man noch die außerordentlich kleine Abkühlungszeit und endlich den Umstand, daß man sich Filtriercapillare und Absaugvorrichtung notigfalls auch selbst herstellen kann, so erscheinen die Vorteile dieser Arbeitsweise doch nicht ganz belanglos.

¹⁵⁶ M 30 (1909) 745. Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken f. L.-B., Berlin N., Scharnhorststr. 22.

Rand) gezeichnet und ohne weitere Beschreibung vorstellbar ist. Anstatt der Glocke kann man auch die Vorrichtung Abb 48 von J. Donau¹⁸⁷ benutzen, bei der die neuere, kürzere Form der Filtercapillare eingezeichnet ist.

Als Saugvorrichtung dient ein Aspirator, der mit Dreiweghahn und Pumpe so verbunden wird, daß man an der Stelle Abb 47, wo der Pfeil

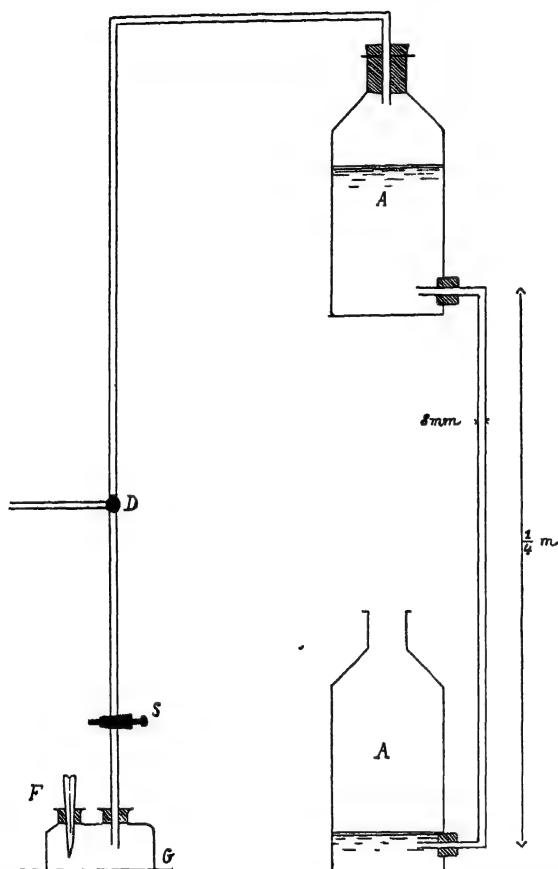


Abb 49 Absaugvorrichtung zum Mikrofiltrationsverfahren

gezeichnet ist, entweder Vakuum oder Aspiratorunterdruck anwenden kann. Eine dritte Hahnstellung veranlaßt die Füllung des entleerten Aspirators. Das Schema ist aus Abb 49 ersichtlich, man kann sich aber natürlich auch anderer Anordnungen bedienen (Saugen mit dem Munde, oder Anwendung eines Lufteinlaßhahnes in die Pumpenleitung, wenn kleiner Druck erforderlich ist u. dgl.)

¹⁸⁷ M 36, (1915) 381

Das Asbest- und das Platinschwammfilter in Verbindung mit dem Fällungsröhrchen.

I

1. Anfertigung der Asbestfilter¹⁵⁸ Aus möglichst lochfreier Platinfoolie von etwa 0,0035 mm Dicke wird mittels eines Locheisens von 15 mm Weite ein Scheibchen herausgeschlagen und an den Rand desselben ein ungefähr 20 mm langer Platindraht von 0,1 mm Dicke angeschweißt¹⁵⁹. Der letztere hat den Zweck, später als Henkel zu dienen.

Das Scheibchen wird nun mit zahlreichen (80—100) feinen Lochern versehen. Um die einzelnen Locher möglichst gleich groß zu erhalten,

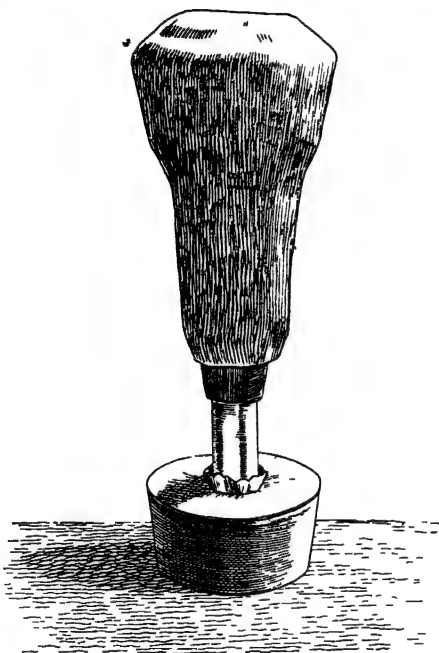


Abb 51

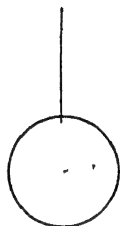


Abb 50



Abb 52

Zur Herstellung der Donauschen Schalchen

wird das Scheibchen auf ein Stückchen Filtrierpapier oder dickeres Schreibpapier gelegt, das auf einer ebenen Glasfläche ruht. Sodann werden mittels einer feinen Nähnadel die Locher auf Gerätewohl hineingemacht, wobei jedoch ein Rand von 3—4 mm lochfrei bleiben muß, dies läßt sich dadurch leicht erreichen, daß man die betreffende Randbreite während des Lochens durch einen entsprechend breiten Kartonring oder dergleichen schützt.

¹⁵⁸ M 32 (1911) 31

¹⁵⁹ Um das Anschweißen leichter besorgen zu können, wird das Platindrähtchen in einer kleinen Flamme, wie sie z. B. aus einer Lotrohrspitze erhalten wird, durch leichtes Anlegen an den Rand des Platinscheibchens an letzteres angeklebt.

Das siebartig gelochte Blech wird nun mit der rauhen Seite (herrührend von den scharfen Lochrändern) nach oben auf einen weichen Gummistopfen gelegt, mit einem zylindrisch geformten, unten eben polierten Glasstab, Messingstück od dgl, von einem Durchmesser von 8—10 mm fest niedergedrückt und dadurch zu einem Schalchen geformt (Abb 50, 51, 52)

Das Schalchen wird durch Liegenlassen in warmer Salz- oder Salpetersäure gereinigt. Nun wird es auf die Filtriercapillare gelegt und bei starkem Saugen der Wasserstrahlpumpe durch wiederholtes Aufgießen von feinem Asbestbrei mit einem guten Filterboden versehen, dieser soll gleichmäßig und etwa $\frac{1}{2}$ mm dick sein. Größere Fasern, sowie feiner Asbeststaub verschlechtern das Filter und sind daher zu vermeiden. Es ist zweckmäßig, während des Filtrierens des Asbestbreies den entstehenden Filterboden durch wiederholtes schwaches Andrücken mit einem abgerundeten Glasstab festzustampfen.

Um ein gutes Asbestfiltriermaterial zu bekommen, wird feiner, „chemisch reiner“ Asbest in einer Achat- oder Porzellanschale mit etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, dann die Masse in einen schmalen, hohen Zylinder gegossen, Wasser bis oben hinzugefügt und durchgeschüttelt. Was sich innerhalb etwa einer halben Stunde nicht abgesetzt hat, wird abgegossen und der zurückbleibende Brei neuerdings mit Wasser versetzt, geschüttelt und dekantiert. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die über dem Asbest stehende Flüssigkeit nicht mehr milchig getrübt erscheint. Der so erhaltene Asbestbrei wird durch Wasserzusatz noch etwas dünner gemacht und kann jetzt zur Herstellung der Filter benutzt werden, indem man ihn mittels eines Glasstabes tropfenweise ins Schalchen bringt. Der Brei wird verschlossen aufbewahrt.

Der Draht des Schalchens wird, während dieses infolge der Pumpenwirkung an der Capillare haftet, zu einem Henkel gebogen und das Schalchen nach Einstellen des Saugens und Aufhebung jedes Minderdruckes mittels einer feinen Pinzette¹⁶⁰ vorsichtig abgehoben, auf einen horizontal befestigten Quarz- oder Magnesiestift gehängt und mittels eines rauschenden Bunsenbrenners 3—5 Minuten gegluht.

Hierauf kommt das Schalchen wieder auf die Filtriercapillare, worauf längere Zeit, 3—5 Minuten, je nach der Raschheit des Filtrierens, staubfreies Wasser durchfiltriert wird, wobei abermals mittels des abgerundeten Glasstabes der Boden sanft niedergedrückt werden kann.

Endlich wird das Filter auf einem horizontal eingespannten, rotglühenden Platinblech oder Quarzrohrglas eine halbe Minute erhitzt und rasch in einen Exsiccator gebracht. Die Größe des Platinbleches muß so gewählt werden, daß eine Einwirkung der Flammengase nicht zu befürchten ist.

Noch vorteilhafter kann die Erhitzung in einem kleinen Heraeus'schen elektrischen Muffelofen geschehen. In diesem Falle kommt das Filtrierschalchen auf ein kleines, aus Blech zusammengebogenes Platingestell oder wird auf einem horizontal gestellten Stift aufgehängt. Um jede Verunreinigung von seiten des Ofenmaterials fernzuhalten, kann das Platingestell bzw. der Stift mit einem Platinblech überdacht sein.

Das erhitzte Filtrierschalchen kühlt sich im Exsiccator rasch ab und wird nun auf der Mikrowage austariert.

Um zu erfahren, ob das Filter schon gebrauchsfertig ist, werden hierauf nochmals ungefähr 20 Tropfen Wasser hindurchfiltriert, aber nicht mehr mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe, sondern mittels des Aspirators (Abb 49).

Erst nachdem der Filterboden wieder ganz frei liegt, wird durch Umstellung des Hahnes die Pumpe angesetzt und das Filter kurz trocken gesaugt, hierauf wird nochmals am Platinblech gegluht. Die Gewichtskonstanz tritt gewöhnlich schon nach dem zweiten Filtrieren ein. Hier

¹⁶⁰ Es empfehlen sich solche mit zahnlosen Enden

muß auch bemerkt werden, daß nicht größere Mengen Flüssigkeit auf einmal aufgegossen werden dürfen, weil dadurch der Filterboden leicht aufgewühlt werden kann und das Filtrat trüb durchlaufen wurde. Es ist am besten, den zweiten Tropfen dann folgen zu lassen, wenn der Filterboden von der Flüssigkeit nicht mehr vollständig bedeckt ist.

In manchen Fällen muß das Filterschalchen bedeckt gewogen werden. Dann benutzt man ein kleines, ebenfalls mittels eines Locheisens ausgestanztes Platinscheibchen als Deckel.

Das Gewicht des leeren Filterschalchens samt Deckel beträgt rund 0,02 g.

Man kann auch das so vorbereitete Filter noch etwas vervollkommen, indem man auf den Asbestboden ein hineinpassendes, mit 50—100 Lochern versehenes Scheibchen aus Platinfolie legt, welches sich beim Filtrieren fest anlegt, durch dieses Platinsieb wird verhütet, daß beim Hineintropfen von Flüssigkeit der Asbestboden aufgerissen wird, auch verteilt sich der zu sammelnde Niederschlag gleichmäßiger.

Die fertigen Filterschalchen können oft ohne viel Umstände wiederholt verwendet werden. Hat man z. B. Kalium- oder Ammonbestimmungen mittels Platinchlorid vorgenommen, so wird der filtrierte Niederschlag im Schalchen geglüht (evtl. gewaschen), worauf das Filter zu einer beliebigen anderen Filtration geeignet ist usw.

In vielen Fällen muß man den ganzen Filterboden mittels der Pinzette herausheben und neuerdings Asbestbrei durchs Schalchen filtrieren.

Das Filter hat den Vorteil, daß mit den darauf gesammelten Niederschlägen gleich am Filter verschiedene Operationen vorgenommen werden können. So wird Antimonsulfid über rauchender Salpetersäure schon nach wenigen Minuten komplett oxydiert, es kann nach dem Glühen als Tetroxyd gewogen werden. Ebenso können andere Oxydations- und auch Reduktionswirkungen in wenigen Augenblicken durchgeführt werden.

2. Anfertigung der Platinschwammfilter. In dem eben beschriebenen Filtrierschalchen kann der Asbest durch Platinschwamm ersetzt werden. Der letztere hat den Vorteil, daß er viel besser filtrieren läßt, sehr bald konstantes Gewicht annimmt, leichter gereinigt werden kann und auch eine Weiterbehandlung der Niederschläge leichter möglich macht. Die fertigen Platinschwammfilterschalchen ändern ihr Gewicht selbst nach oftmaligem Gebrauch kaum, was bei den Asbestfiltern nicht immer der Fall ist. Eine nachteilige Wirkung des Platinschwammes etwa durch Katalyse oder Zerstäubung, konnte bisher nicht beobachtet werden. Die Herstellung ist ähnlich wie bei den Asbestfiltern, die Schalchen bestehen wie jene aus zwei Teilen, deren Zwischenraum mit Platinschwamm erfüllt ist. Man schlägt zunächst aus einer Platinfolie von etwa 0,0035 mm Dicke mittels eines Locheisens Scheibchen von 12 oder 15 mm Durchmesser. An die Scheibchen werden 1—1½ cm lange Platindrähte angeschweißt, die Scheibchen in der oben angegebenen Weise gelocht und durch Einpressen mittels eines Pistills mit einer unten eben polierten Fläche von 6 mm Durchmesser in einen weichen Gummistopfen zu einem Schalchen geformt. Zwei weitere Platinscheibchen von etwa 8 mm Durchmesser werden mit dem gleichen Pistill zu flachen Schalchen eingedrückt. Das eine der beiden Schalchen wird siebartig gelocht und hat die Bestimmung, den zweiten Boden zu bilden, das andere kann als Deckel der Filterschalchen gebraucht werden.

Das Schalchen mit dem angeschweißten Platindraht wird mit einer Schicht Platinsalmiak beschickt und am Platinblech geglüht, auf die Filtriercapillare gebracht und mittels der Pumpe festgesaugt. Der Platinschwamm wird mit einem unten ebenen Glasstabchen festgestampft, nochmals Platinsalmiak darauf geschichtet und geglüht, dies wird so lange wiederholt, bis die Platinschwammschicht die genügende Dicke hat.

Hierauf wird das flache Siebschalchen eingesetzt und mit dem oben angeführten Pistill in den Gummistopfen fest hineingedrückt. Das Filterschalchen erhält so einen zweiten Boden, welcher den Platinschwamm

schützt und das leichte mechanische Entfernen der Hauptmasse des Niederschlags ermöglicht. Man beginnt nun mit dem Waschen. Das Schalchen wird möglichst in die Mitte der Filtriercapillare gebracht, mittels der Pumpe festgesaugt und der Boden mit dem Glasstab nochmals festgestampft und geglättet. Nach Einschalten des Aspirators durch den Dreiweghahn wird gewaschen, wobei bei einem guten Filter das Filtrat durch wenig oder gar keine Luftblaschen unterbrochen, durch die Capillare abfließen soll. Ist dies nicht der Fall, so muß der Filterboden noch fester gestampft werden, oft gelingt es durch eine kleine Verschiebung oder durch seitliches Klopfen auf die Filtriercapillare, das Schalchen in die richtige Lage zu bringen. Nach dem Waschen saugt man noch kurz scharf ab, glüht das Schalchen eine halbe Minute lang am Platinblech und bringt es heiß in den Exsiccator, worin es sich in weniger als einer halben Minute abkühlt.

Nun wird es auf die Wage gebracht und das Gewicht genau notiert. Das Waschen wird wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen übereinstimmen, was gewöhnlich bei der zweiten oder dritten Wägung der Fall ist. Die Filter sind bei vorsichtiger Behandlung beliebig oft brauchbar, indem die darauf befindlichen Niederschläge fast ausnahmslos leicht vollständig entfernt werden können. Dabei wird die Hauptmasse zunächst mechanisch, der Rest mittels eines geeigneten Lösungsmittels weggebracht.

Aus Platinfolienscheibchen können durch Eindrücken in den Gummistopfen Wageschalchen, Schalchen zum Abdampfen oder Aufschließen, Tiegelchen u. dgl. gewonnen werden, die nur wenige Zentigramm wiegen und daher relativ sehr billig kommen.

II

1 Das nach der vorstehend beschriebenen Art vorbereitete Filterschalchen wird auf die Filtriercapillare so aufgelegt, daß die durch den verbrochenen Rand der Öffnung beim Saugen entstandene kleine Einsenkung wieder in ihre alte Stellung, das ist in den verbrochenen Rand hinein zu liegen kommt. Zuerst wird kurze Zeit stark angesaugt und der Henkel zur Seite gebogen. Hierauf wird der Aspirator in Tätigkeit gesetzt und mit der Filtration der Probe begonnen, wobei die in der Makroanalyse notwendigen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind, wenn die Fällung in einem gewöhnlichen Gefaße vorgenommen worden ist.

Nach dem Waschen des Niederschlags, das größtenteils schon während des Filtrierens geschehen ist, wird das Filter durch kurzes Ansaugen mit der Pumpe äußerlich trocken gesaugt, der Henkel zurecht gebogen, dann nach Einstellung des Atmosphärendruckes abgehoben und je nach der Natur des Niederschlags weiter behandelt.

Das Trocknen bei bestimmten Temperaturen geschieht z. B. in der S. 82 erwähnten Proberöhre.

2 Bequemer als die Fällung in gewöhnlichen Gefäßen ist die Fällung im Donauschen Fällungsrohrchen¹⁶¹, das nun beschrieben werden soll. A (Abb. 53) ist ein Glas- oder Quarzrohrchen, etwa 1 cm weit, 3—4 cm hoch, am unteren Teil auf eine Länge von $1-1\frac{1}{2}$ cm und eine Weite von ungefähr 0,1 cm ausgezogen. Dieses Ende wird mittels eines dünnen, nahtlosen Gummischlauches, welcher an einem Ende mit einem Glaspfropfen verstopft ist, luftdicht verschlossen. Das in ein Stativ eingespannte Rohrchen wird in eine schräge Lage gebracht, und die gewogene Substanz in den schalenartig ausgebauchten Teil eingeführt. Um sie zu lösen, bringt man einen bis zwei Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels mittels einer Hakenpipette hinein. Die Auflösung kann durch vorsichtiges Erwärmen mittels eines Flämmchens beschleunigt werden. Durch geeignete Mittel, z. B. Einstellen des Rohrchens in einen Trockenschrank, kann die Lösung eingeengt oder bis zur Trockne eingedampft werden.

¹⁶¹ M. 32 (1911) III 5

Hat man eine klare Lösung der Substanz erhalten, so wird in die noch immer schrag eingespannte Röhre das Fällungsreagens mittels einer Hakenpipette tropfenweise eingebracht. Das „Fällungsrohrchen“ wird

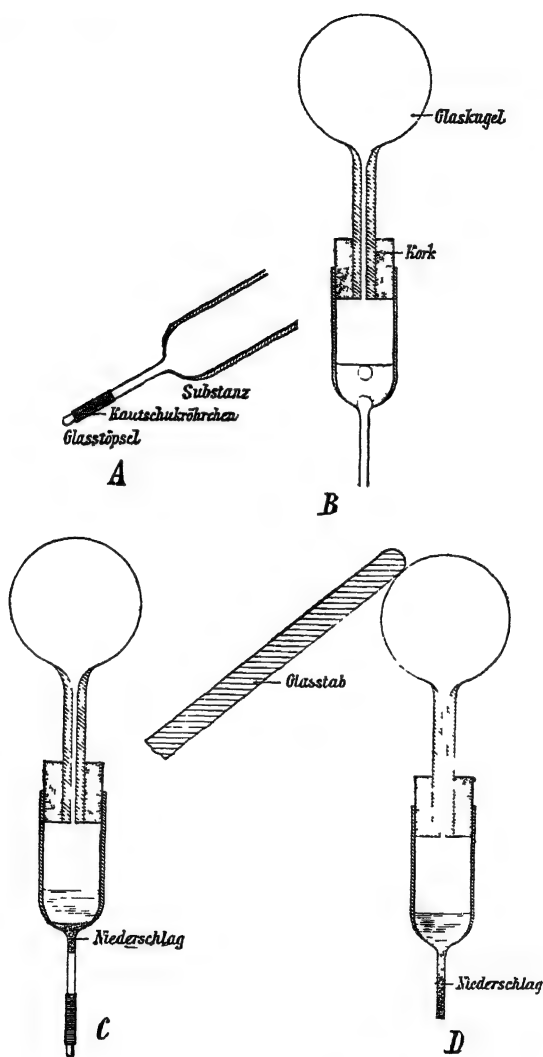


Abb 53 Donaus Fällungsrohrchen

nun in die Hand genommen und eine Zeitlang zwischen den Fingern gedreht, damit sich der Niederschlag nicht an die Glaswand anlegt. Hierauf verschließt man die Mündung des Fällungsrohrchens mittels eines Korkes, in dessen Bohrung ein Kugelröhrchen eingesetzt ist. Die Kugel wurde

vorher oberhalb einer Gasflamme erwärmt. Dies bewirkt, daß nach behutsamem Entfernen des unteren Verschlusses Luftblasen in das Innere des Fallungsrohrchens dringen, wodurch die Flüssigkeit gut durchmischt wird (B). Man verschließt nun wieder unten und läßt den Niederschlag sich absetzen (C). Will man filtrieren, so entfernt man zunächst das Kautschukrohrchen langsam. Zeigt sich dabei ein Überdruck im Innern, so nimmt man vorher die Kugelrohre ab, erwärmt sie mäßig und verschließt wieder. Jetzt läßt sich der Kautschukschlauch gefahrlos entfernen. Durch Berührung der Kugel mit einem heißen Glasstab kann man nun den Inhalt leicht tropfenweise ins Filterschälchen fallen lassen (D). Die Art der Aufstellung des Fallungsrohrchens ist aus Abb. 54 ersichtlich.

Ist der letzte Tropfen gefallen, so nimmt man den Kork mit der Kugelrohre ab, läßt einen Tropfen Waschflüssigkeit ins Fallungsrohrchen

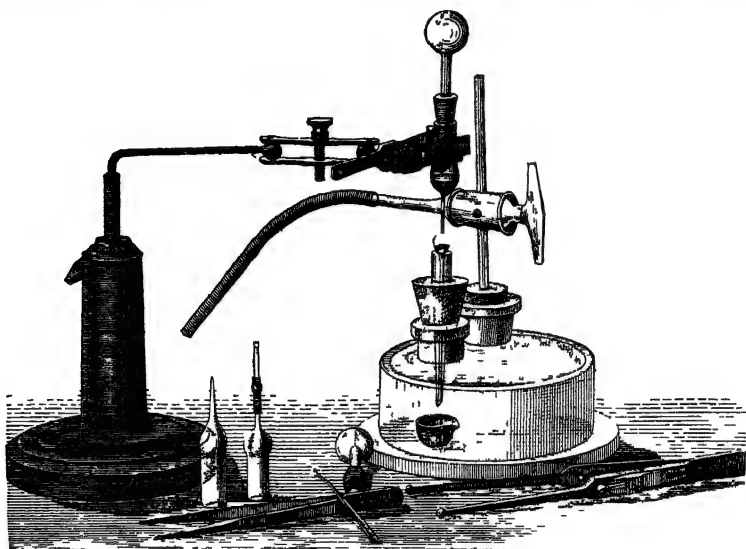


Abb. 54 Arbeiten mit dem Fallungsrohrchen

fallen und reibt mittels einer kleinen Taubenfederfahne die Glaswand ab. Hierauf wird der Tropfen durch Einsetzen des Korkes ausgedrückt. Man wiederholt dies, bis der ausgetretene Tropfen vollkommen klar ist und man keine Niederschlagsspuren mehr an der Glaswand sieht. Den Niederschlag kann man selbstverständlich auch mittels des Filtrats ausspülen. Zuletzt muß jedoch immer mit 5—10 Tropfen der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit gewaschen werden.

Das Waschen ist zu beenden, wenn ein abgelauener Tropfen, auf einem austarierten Platinföhlchälchen verdunstet gelassen, keine merkliche Gewichtszunahme des letzteren hervorbringt.

Später hat Donau ein Fallungsrohrchen angegeben, das unten eine aufgeschliffene Kappe aufweist und bei dem auch das Kugelrohr durch einen Schliff mit dem Fallungsraum verbunden ist.¹⁸²

Gelegentlich sind auch Absaugeschiffchen vorgeschlagen worden (Thiessen l. c. S. 73).

§ 27. Maßanalyse.

Die maßanalytischen Mikromethoden weisen wegen ihrer verbreiteten Anwendung zu physiologisch- und pathologisch-chemischen Zwecken eine umfangreiche Literatur auf, wie aus dem speziellen Teil entnommen werden kann, wir müssen uns mit einer knappen Übersicht begnügen. Man kann zwei Arten von solchen Methoden unterscheiden, nämlich

a) Solche, bei denen man stark verdünnte, z. B. 0,01—0,001 Normallosungen in gewöhnlichen Burettens verwendet und

b) Methoden, bei denen gewöhnliche, z. B. 0,5 - 0,01 Normallosungen in besonderen (Mikro-) Burettens benutzt werden

Zur ersten Gruppe gehören u. a. die Methoden von Mylius und Forster¹⁶³, E. Eble¹⁶⁴, Zsigmondy, Heyer¹⁶⁵ und P. Dutoit¹⁶⁶, zur zweiten Gruppe die von F. Pilch¹⁶⁷ u. v. a. Die Methoden von Pregl und die von Bang¹⁶⁸ stehen in der Mitte

I. Alkalimetrie und Acidimetrie nach F. Pregl. Als Burettens benutzt Pregl gewöhnliche Quetschhahnburettens von 10 cm³ Fassungsraum, welche in Zwanzigstelkubikzentimeter geteilt sind. Die Auslaufrohren sind eng ausgezogen, so daß die Endcapillaren 5—8 cm Länge bei einem Außendurchmesser von 1 mm aufweisen. Als Titelflüssigkeiten verwendet derselbe Autor entweder $\frac{1}{70}$ oder $\frac{1}{4}$ Nor-

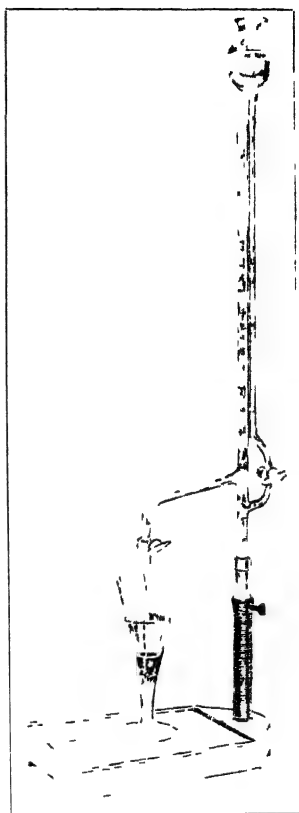


Abb. 55.
Mikroburette nach J. Bang

¹⁶³ B. 24 (1891) 1482

¹⁶⁴ B. 43 (1910) 2615

¹⁶⁵ Z. anorg. Chem. 68 (1910) 169

¹⁶⁶ Journ. de Chim. Phys. 8 (1910) 23

¹⁶⁷ M. 32 (1911) 21. Siehe auch Sahlstedt, Skand. Arch. f. Physiologie 31 (1914) 367, Hagedorn u. Jensen, Biochem. Z. 135 (1923) 46

¹⁶⁸ Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, München 1922. Vgl. namentlich auch L. Pincussen, Mikromethodik, Leipzig 1923, Mandel und Steudel, Minimet. Methoden, Hoppe-Seyler-Thierfelder

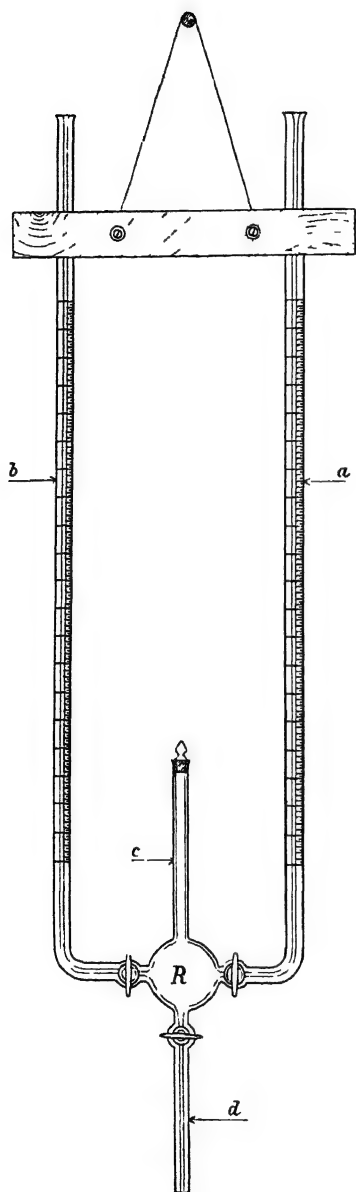


Abb 56

Mikroburette nach F Pilch

Normallosungen, je nachdem es sich entweder um Kjeldahl- oder Carboxylbestimmungen handelt Näheres in der Literatur¹⁶⁹

2 Recht geeignet für maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen sind die Bangschen Buretten, deren Einrichtung aus der Abb 55 erhellt Die Buretten haben 2—10 cm³ Fassungsraum und sind in 0,01 oder 0,05 cm³ geteilt¹⁷⁰

3 Ein bequemes Arbeiten gestattet auch die von F Pilch (nach meiner Anregung) empfohlene Doppelburette, die wohl die erste Mikroburette darstellt Die Abb 56 läßt eine genaue Beschreibung entbehrlich erscheinen Die Titerflüssigkeiten, z B $\frac{1}{100}$ n Saure und Lauge, kommen in die Buretten a und b, die 2 bis 3 cm³ fassen und in $\frac{1}{100}$ cm³ geteilt sind Vorher sind dieselben gut (Seifenwasser, Chromschwefelsäure, konz Essigsäure) zu reinigen In der Kugel erfolgt die Mischung bzw Titration Arbeitet man nach Mylius und Foerster

¹⁶⁹ Pregl, O M S 115 ff, 177 ff, Die Natronlauge stellt Pregl nach Sørensen her, d h es wird höchst konzentrierte, ölige, carbonatfr Lauge mit gut ausgekochtem Wasser verdünnt, das beim Abkühlen vor dem Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft geschützt wurde Über das „Nährungsverfahren“ zur Bereitung von Normalösungen s F Pregl, B 67 (1925) 23

¹⁷⁰ Über weitere maßanalytische Methoden vgl Stahler-Tiedemann, Richter II, 2, 667 ff Dasselbst u a Beschreibung der nach meinem Vorschlag konstruierten Weimuth-Burette, die etwa $\frac{1}{50\,000}$ cm³ zu messen erlaubt — Über die „Molybdömanganometrie“ vgl Fontes u Thivolle, C 1923, IV, 701 ber ein eigenartiges Titrierverfahren s auch J Vogel, M 46 (1925) 266

mit atherischem Jodeosin als Indikator, so ist das notwendige Schütteln leicht auszuführen, indem man die ganze Vorrichtung mit der einen Hand an dem Stiel d, mit der anderen an der holzernen Querleiste anfaßt — Ausgeführt wurden alkalimetrische und acidimetrische Versuche, Bestimmung von Ammoniak (Kjeldahlbestimmung), jodometrische Versuche, Halogen nach Volhard

4 Die Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration geschieht bei kleinen Mengen von Blut und tierischen Flüssigkeiten durch eine Art colorimetrischen Verfahrens, worüber Näheres in der physiologischchemischen Literatur zu finden ist^{170*}

§ 28. Messung kleiner Niederschlagsmengen (Sedimetrie).

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man die Menge eines Niederschlages durch Messung seines Volumens in einem kalibrierten Rohr von kleinem Durchmesser, in das der Niederschlag durch Zentrifugalkraft eingepreßt wurde, bestimmt. Die praktische Durchführbarkeit wurde von Hamburger zuerst erwiesen, dessen Verdienst es auch ist, die allgemeinen Bedingungen festgestellt zu haben, deren Erfüllung das Verfahren erfordert.

Wenn quantitative Analysen mit Hilfe der Messung des Volumens der Bestimmungsform ausgeführt werden sollen, so muß außer den selbstverständlichen Forderungen nach quantitativem Verlauf der Fällungsreaktion und genügender Unlöslichkeit der Bestimmungsform noch verlangt werden, daß das abgelesene Volumen des Niederschlages einzig und allein von der Menge des vorhanden gewesenen zu bestimmenden Stoffes abhängig bzw. diesem proportional sei. Daher muß man bei der Herstellung der Niederschlagsaule und bei der Fällung des Niederschlages alle jene Faktoren ausschalten bzw. konstant halten, die sich in einer Beeinflussung des Niederschlagsvolumens auswirken können. Dies sind nun in erster Linie alle jene vielfachen, zum Teil noch rätselhaften Bedingungen wie Temperatur, Konzentration der Lösungen, Schnelligkeit und Art des Reagenszusatzes, Größe und Form der Fällungsgefäße, Anwesenheit fremder Stoffe usw., die die Gestalt und Dimensionen der Niederschlagteilchen bestimmen, denn diese bestimmen wiederum das Volumen der zusammengepreßten Niederschlagsaule. Von geringer Bedeutung scheinen im allgemeinen die Umstände zu sein, unter denen das Zusammenpressen der Niederschlagsaule erfolgt. So ist das Volumen der Niederschlagsaule bei Kaliumkobaltinitrit, Bariumsulfat und dem Ammonium-Phosphormolybdänsäure-Niederschlag nach 15—20 Minuten währendem kräftigen Zentrifugieren augenscheinlich konstant, wobei Temperatur des Zentrifugieraumes und Zentrifugalkraft keinen Einfluß auf die Größe des schließlichen Volumens haben. Doch konnte man vielleicht bei Nieder-

^{170*} Z. B. Hoppe-Seyler-Thierfelder 799, 904

schlagen nichtkrystallinischer Natur große Schwierigkeiten gewartigen, nachdem Strzyzowski bei der Bestimmung des Harn-
eiweißes gefunden hat, daß außer der Zentrifugalkraft und der
Temperatur auch noch die Zeitdauer des Zentrifugierens die Höhe
der Niederschlagsaule bestimmt

Die zahlreichen Einzelheiten, die man bei derartigen Bestimmungen
beobachten muß, können hier nicht auseinandergesetzt werden. Bemerk
sei nur, daß die schließliche Messung des Niederschlags in einem besonderen
Röhrchen, dem „Chonohamatokrit“ geschieht. Die Genauigkeit des Ver-
fahrens wird z B mit etwa 0,07 mg Kalium (gemessen als Kobaltgclb),
0,3 mg SO_4 (BaSO_4) bzw 0,024 mg P_2O_5 (Ammoniumphosphomolybdat) an-
gegeben¹⁷¹

§ 29. Gasanalyse.

Von den zahlreichen Verfahren¹⁷² der Mikrogasanalyse kann
auch nur eine kleine Auswahl gebracht werden. Wie bei den
Makromethoden nimmt man entweder Volumen- oder Druck-
messungen vor, im ersteren Fall wird bei konstantem Druck,
im zweiten bei konstantem Volumen gearbeitet. Als Beispiel der
einen Art beschreiben wir das Verfahren von Guye und Geimann,
als Beispiel der anderen Art die A Kroghsche Methode.

I Mikrogasburette nach Aug Krogh-Timiriazeff

Der Apparat Abb 57 besteht aus einer Capillarrohre von etwa
0,25 mm Durchmesser, welche mit einer Millimeterteilung versehen
ist. Einer Länge von 20 mm entspricht ein Volumen von etwa
einem Kubikmillimeter. An beiden Enden erweitert sich die Rohre
zu einem Ansatzstück, wovon das obere (2) mit einem Stopfel
geschlossen ist. Es dient zur Reinigung des Apparats. In dem
Ansatzrohr (3) befindet sich Quecksilber und in diesem eine eiserne
Schraube, durch deren Bewegung der Inhalt der Burette langsam

¹⁷¹ Literatur etwa Hamburger, Biochem Z **71** (1915) 415, Strzyzowski, Z physiolog Ch **88** (1913) 25, Elmer Sherrill, C 1921, IV, 558, Hamburger, Biochem Z **77** (1916) 168, Z physiolog Ch **100** (1917) 224, Kleinmann, Biochem Z **99** (1919) 107, Pritzker, C 1916, II, 520.

¹⁷² A Krogh, Skandinavisches Archiv f Physiol **XX**, 1907, S 279 (Bezugsquelle für Kroghsche Apparate F C Jacob, Hauscrplads, Kopenhagen). Über neuere Erfahrungen mit den Kroghschen Apparaten vgl Aug Krogh, Skandinavisches Archiv f Physiol **25** (1911) 183 und Biochem Z **62** (1914) 266, **66** (1914) 512. Über Mikrorespirometer vgl Abdehaldens Handb der biochem Arbeitsmethoden, III, S 454 und H Winterstein, Biochem Z **46** (1912) 440, ferner z B Thunbergs Mikrorespirometer, Z f Physiolog **19** (1905) 308, Skand Arch f Physiolog **17** (1905) 74. Über Analyse sehr kleiner Gasmengen siehe noch Hamburger und Koopman, Tr **57** (1918) 121. Einen Mikrobestimmungsapparat für kleine Kohlensäuremengen erwähnen D D van Slyke, C 1918, I, 293 und M Nicloux, Bulletin de la soc de chem biologique III, 6^e fascicule, 1921. Siehe namentlich auch M Nicloux, l'oxyd de carbone S 167, 201 Paris (Masson & Co) 1925, C 1925, II, 2177, Silvan Ott, Z physik Ch **109** (1924) 1, Christiansen, Journ Am Chem Soc **47** (1925) 109, kurzes Referat JC 1925, I, 1633.

auf und ab geschoben werden kann. Die Capillare dient zur Messung des Blaschens. Die Absorption endlich geht im untersten

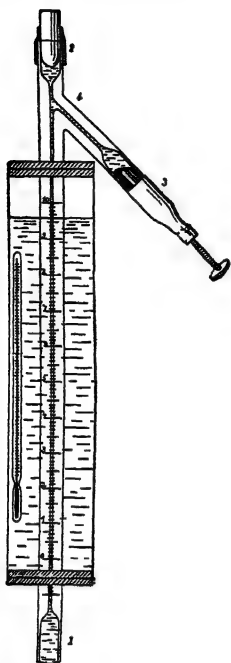


Abb 57 Kroghs Apparat zur Mikrogasanalyse Stellung 1

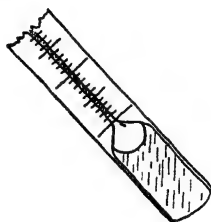


Abb 58 Stellung 2

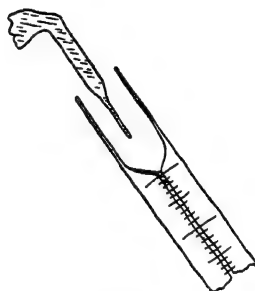


Abb 59 Stellung 3

Teil (I) des Systems vor sich. Der kalibrierte Teil der Röhre befindet sich in einem Wassermantel. Der ganze Apparat ist so in ein Stativ eingeklemmt, daß er um eine horizontale (auf die

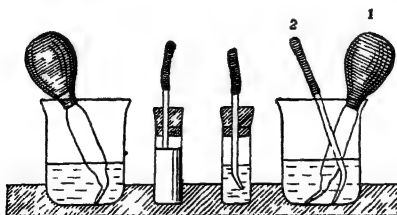


Abb 60 Reagenzien zur Gasanalyse

Zeichenfläche senkrecht stehende) Achse gedreht werden kann, dadurch wird u. a. das Kühlwasser im Mantel gemischt und dessen Temperatur ausgeglichen. Während der Analyse kommen drei Stellungen des Apparats in Anwendung.

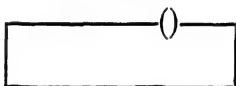
Stellung 1 vertikal, wie in der Abb 57,

„ 2 das untere Ende wird um etwa 45° gehoben, Abb 58,

„ 3 das untere Ende wird um 135° gehoben, Abb 59

Abb 60 zeigt die Aufstellung der angewandten Reagenzien
Zur Absorption der Kohlensäure dient eine beinahe gesättigte Lösung von Atzkali (10 g Substanz auf 5,5 g Wasser), zur Absorption von Sauerstoff dient dieselbe Lösung nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ Pyrogallol. Diese Flüssigkeiten besitzen äußerst kleine Absorptionskoeffizienten für indifferente Gase.

Zur Analyse wird das Gasblaschen (3—6 mm) in die geteilte Rohre eingezogen, das Kühlwasser wird gemischt, hierauf das untere Ende der Gasblase auf Null gestellt, die Längen werden abgelesen und die Temperatur gleichfalls notiert. Zum Ablesen dient eine 6—8fach vergrößernde Lupe, die man z. B. in ein rechteckig zugeschnittenes Brettchen einmontiert, auf diese Weise kann der parallaktische Fehler mit genügender Genauigkeit ausgeschieden werden.



Nach diesen Ablesungen wird das Blaschen dem Rohr (3) nahe gebracht, der Apparat erhält Stellung 3 und die Flüssigkeit wird mittels einer Pipette (2) aus dem Rohr aufgesaugt. Es darf hierbei nur eine möglichst kleine Flüssigkeitsmenge in (3) verbleiben. Nun läßt man z. B. Atzkalilauge einfließen, bringt die Blase in die in Abb 58 gezeichnete Stellung und bewegt sie zwei- oder dreimal vor- und rückwärts. Nach einer halben Minute wird sie wieder zurückgesaugt, und wenn sie schon in der geteilten Rohre ist (Abb 59), aber nicht oben, wird die Lauge mit einer Pipette (1) ausgewaschen. Man bringt sie einen Augenblick in Stellung 3, um das Kühlwasser zu mischen, hierauf zurück in Stellung 1. Man bringt weiter den unteren Meniscus auf Null und liest Volumen und Temperatur ab.

Bei der Bestimmung von Sauerstoff werden die Manipulationen in derselben Weise ausgeführt, die Absorption geht ebenso schnell vor sich wie bei Kohlensäure.

Bei Berechnung der Resultate geschieht die Temperaturkorrektion einfach dadurch, daß man 0,0002 vom Logarithmus des Volumens für jeden $0,1^{\circ}$ C abzieht, um den die Temperatur gestiegen ist, z. B.

Temp	Gasblase in mm	Log		
13,0	70,95	8509		
13,0	70,5	8482	8482	
13,1	55,65	7455—0,0002		7453
			<u>8509</u>	<u>8509</u>
			9973	•8944

$\text{CO}_2 = 0,6\%$
 $\text{O}_2 = 21,0\%$

Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln Die Hauptursache eines ersten Fehlers ist meist ein nicht absolut sauberer Apparat. Die Menisken an den Enden der Gasblase dürfen keine abnorme Form annehmen, beide Enden müssen den geringsten Bewegungen der Schraube folgen und keine Spur von Wasser darf mittels der Lupe in dem Teil der Röhre sichtbar sein, in welchem sich die Gasblase befindet. Die Flüssigkeit über der Blase, gleichviel ob Wasser oder eine Lösung, darf weiter nicht in Berührung mit dem absorbierenden Reagens gebracht werden und man darf die Blase aus diesem Grunde nicht tiefer hinab drücken als aus Abb 58 ersichtlich ist. Andererseits muß die Blase vollständig in die enge Röhre gezogen werden, während das Reagens durch Wasser ersetzt wird.

Während der Absorption von Kohlensäure soll die Blase um wenigstens $\frac{2}{3}$ ihrer Ausdehnung in der Röhre nach vor- und rückwärts bewegt werden. Durch diesen Prozeß, der zwei- oder dreimal wiederholt werden kann, wird die unmittelbar an die Blase stoßende Flüssigkeitsschicht erneuert.

Genauigkeit Der Gasdruck in der Blase wird bestimmt durch den Unterschied zwischen der Höhe, bis zu der das unter der Blase befindliche Wasser in einer offenen Capillarrohre von gleichem Durchmesser steigen würde (d etwa 240 mm), und die wirkliche Höhe der Nullmarke über der Mündung der Abflußröhre (35 mm), d h der Druck ist um etwa 205 mm Wasser = 15 mm Quecksilber höher als der Luftdruck. Wegen der sphärischen Enden der Gasblasen in einer Capillare sind die Volumina den gemessenen Ausdehnungen nicht genau proportional sondern es mußte (in unserem Fall) ein Abzug von 0,08 mm von der gemessenen Länge erfolgen, welcher Betrag aber unter gewöhnlichen Umständen vernachlässigt werden kann.

Die Capillarrohre soll ferner in der üblichen Art, d h durch Verschieben eines Quecksilberfadens kalibriert werden, eventuell ist eine Korrektionstabelle anzulegen.

Wenn — bei Luftanalysen — eine Blase von 100 mm Länge angewandt wird und die Messungen mit möglichster Sorgfalt ausgeführt werden, so ist eine Genauigkeit von 0,1—0,2% erreichbar. Wenn irgend möglich wird man mindestens zwei Bestimmungen machen „da sich bei Mikroanalysen leichter als bei Makroanalysen ein unbemerkter Fehler bei den Manipulationen einschleichen kann“.

Bei der Herstellung zum Gebrauch wird die Schraube mit weichem Vaseline tüchtig eingeschmiert, das Quecksilber wird in die obere Erweiterung eingegossen und mittels der Schraube nach 3) gebracht während (1) mit dem Finger verschlossen bleibt. Ist genug Quecksilber eingetreten, so wird (2) mit einer Pumpe verbunden um die Dichtigkeit von (3) zu prüfen und um die an der Schraube hängenden Luftblasen zu entfernen. Das Reinigen wird passend mittels der in Abb 61 gezeichneten Einrichtung bewerkstelligt. Der Stopfel an der Spitze wird entfernt und das Reinigungsmittel schnell durch die Röhre gepumpt. In der Röhre (4) soll hierbei eine Blase sein, damit das Reinigungsmittel nicht mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Nach der Reinigung füllt man den Apparat mit destilliertem Wasser und setzt den oberen Stopfel wieder ein.

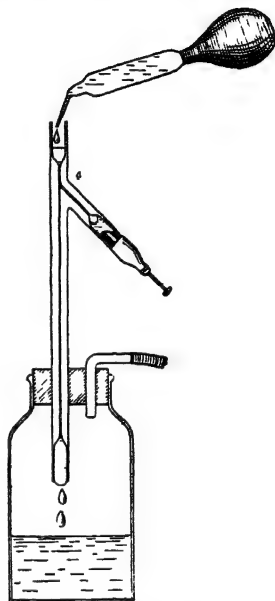
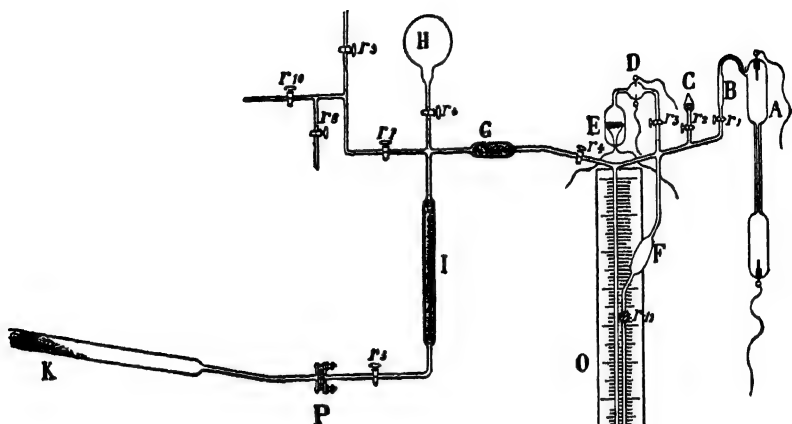


Abb 61 Reinigung der Kroghschen Gasburette



Atzkali ist zur Reinigung von Capillaren nicht zu empfehlen, wohl aber konz Schwefelsäure, auch eine Lösung von Bichromat in 25%iger Säure, mit welcher man den Apparat auskocht, hat sich bewährt

Hans Oluf Schmit-Jensen¹⁷³ hat die Gasanalyse mit dem Apparat von Krogh des weiteren ausgebaut

Über A Kroghs Blasenmethode vgl § 5 S 20

2 Apparat nach Ph A Guye und F E E Germann

Der Apparat¹⁷⁴ (Abb 62) gestattet 1—1,5 mm³ Gas, bezogen auf Normalbedingungen, zu untersuchen. Er ist aus Natronglas verfertigt und beruht auf folgendem Prinzip. Die Analyse wird bei konstantem Volum ausgeführt, und zwar in einem Volumeter von 25—50 cm³ Inhalt, das mit einem vereinfachten McLeod-Manometer in Verbindung steht und 0,01 mm Quecksilberdruck abzulesen gestattet. Indem man mit einem Anfangsdruck von 7—8 mm

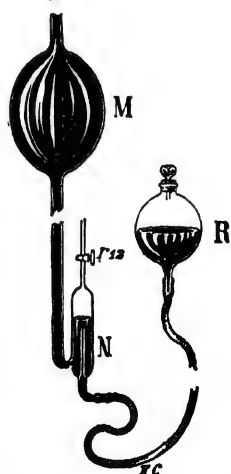


Abb 62 Apparat nach Guye und Germann

¹⁷³ The Biochemical Journal XIV, 4 (1920)

¹⁷⁴ C r 159 (1914), 154, C 1914, II, 1179. Vgl auch Guye u Germann, Beitr z Kenntnis d Fehlerquellen bei Atomgewichtsbestimmungen, C 1916, II, 596. Über einen Apparat zur Untersuchung gelöster Gase vgl Brodie u Cullis, Gasanalysis in Salt Solutions Journ of Physiol 36, (1908) 405. — Ferner J Barcroft u Ph Hamill, The Estimation of the Oxygen Dissolved in Salt Solutions, daselbst 34 (1906) 306. Vgl auch Abderhaldens Handbuch d biol Arbeitsmethoden Bd III, S 659.

arbeitet, analysiert man auf diese Art 100mal kleinere Gasvolumina als z B bei Benutzung des Regnaultschen Apparats

Konstruktion und Gebrauch Das eigentliche Volumeter, bestehend aus dem Raum F und den benachbarten Röhren bis zu den Hähnen r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , steht mittels dieser Hähne in Verbindung mit den Röhren und mit Nebenräumen, die zur Feststellung des zu untersuchenden Gasgemisches dienen. Für die Untersuchungen, welche die Autoren im Auge hatten, bestehen diese Nebenräume erstens aus einer kleinen Röhre E, welche von einer feinen Eisenspirale durchzogen ist, die, elektrisch zur Weißglut gebracht, den Sauerstoff absorbiert, zweitens einer kleinen Röhre C, welche festes Kaliumhydroxyd enthält, zur Absorption der Kohlensäure, drittens einem kleinen Reaktionsraum D, versehen mit zwei Platinelektroden, wo das zu untersuchende Gas, notigenfalls unter Hinzufügung eines entsprechenden anderen Gases (Sauerstoff oder Wasserstoff), der Wirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt werden kann, viertens einer Pluckeröhre A mit Aluminiuelektroden und einer Vorlage B, welche ein Blattchen Gold enthält, das die störenden Quecksilberdämpfe zurückhält. Eine Quecksilberpumpe gestattet eine sehr rasche Evakuierung der verschiedenen Apparateile oder ein allmähliches Einstromenlassen in die entsprechenden Reaktionsräume und ein schließliches Überführen in das Volumeter. Deshalb ist der Ballon M ziemlich groß (etwa 180 cm³) gehalten, was auch den Vorteil hat, daß man bei approximativen Bestimmungen die Volumina der Räume A, B, C, D, E gegenüber dem Volumen von L + M + F vernachlässigen kann.

Die Druckablesungen geschehen am Vakuummeter O, L, r_{11} und liefern bei gleichbleibender Temperatur direkt die Bestandteile des Gasgemisches. Der bei verschiedenen Operationen nicht absorbierte Rückstand wird in die Pluckeröhre zurückgeleitet, wo er mittels eines Taschenspektroskops (Modell Zeiss) näher charakterisiert wird, man kann ihn noch in der Kammer D mit anderen Gasen zur Reaktion bringen.

Die Inhalte der verschiedenen Apparateile werden mittels eines geeichten Ballons (von 72 ccm) in üblicher Weise bestimmt, bei gleichbleibender Temperatur beschränken sich die Kalibrierungsoperationen auf einfache Druckablesungen.

Bei der Analyse von Gasen, die aus festen, in K erwärmten Substanzen freigemacht wurden, nimmt das Volumen der ausgetriebenen Gase anfangs die Räume K + J + G + McLeod ein, dieses Volumen beträgt etwa 50 cm³, von denen sich ungefähr die Hälfte rechts von r_4 befindet. Die eigentliche Analyse betrifft nur das rechts vom Hahne r_4 befindliche Gas, übrigens kann man mittels der Quecksilberpumpe RNM leicht den größten Teil des zu untersuchenden Gases auf die gedachte Seite dieses Hahnes schaffen.

Um die Methode zu prüfen, haben Guye und Germann sie zunächst für die Analyse der Luft angewendet. Das auf 0° und 760 mm reduzierte Luftvolumen, mit welchem der Versuch ausgeführt wurde, betrug gegen 0,12 ccm, dasjenige des gefundenen Sauerstoffs an 0,02 ccm. Die durch diese Methode erreichbaren Resultate weisen nahezu dieselben Zahlen auf, wie sie durch exakte Analysen der Genfer Luft (21,03 und 20,98%) bekannt sind. Dabei dauerte jeder der Versuche kaum $\frac{1}{4}$ Stunde.

§ 30 Bestimmung des spezifischen Gewichts.

a) Feste Körper. Wenn irgend möglich, wird man die Schwebemethode anwenden. Man hat hierbei die Aufgabe, eine Flüssigkeit aufzufinden, deren spezifisches Gewicht mit dem des zu untersuchenden Körpers übereinstimmt, in welcher derselbe also weder schwimmt noch untersinkt, sondern schwebt.

1 Für viele Mineralien wird man mit der Rohrbachschen Lösung auskommen. Sie wird bereitet, indem man 20 g Jodbarium und 26 g Jodquecksilber (HgJ_2) in wenig Wasser (etwa 6 cm^3) auflöst, eventuell einen Tropfen Jodwasserstoff zur Klärung hinzufügt und filtriert. Ihr spezifisches Gewicht ist maximal 3,58, es kann durch Zusatz von Jod auf etwa 3,65 erhöht werden. Zur Verdünnung dient zuerst eine 20 $\frac{0}{100}$ ige Jodbariumlösung, ist von dieser mindestens ein gleiches Volumen zugesetzt worden, so kann nun Wasser genommen werden (welches, unmittelbar zugesetzt, eine Ausscheidung von Quecksilberjodid hervorruft). Auch Bleiperchloratlosung (spezifisches Gewicht bis 2,6) ist empfohlen worden, ferner Mischungen von Ti-Malonat und -Formiat¹⁷⁵.

2 Stoffe, welche in der erwähnten Lösung löslich sind, werden mit Gemischen von Benzol (oder Xylol) mit Methylenjodid gepüft, letzteres besitzt eine Dichte von 3,3, die durch Hinzufügen von Jod und Jodoform ebenfalls auf etwa 3,65 gebracht werden kann. Noch etwas schwerer ist eine Lösung von Zinntetrajodid in Arsentribromid, welche bei 15 $^{\circ}$ ein spezifisches Gewicht von 3,73 besitzt. Es ist hinzuzufügen, daß unter sonst gleichen Umständen gegenüber den wässrigen Lösungen die Jodmethylenmischungen den Vorzug verdienen, da sie sehr leicht beweglich sind und da die nachträgliche Reinigung der angewandten Substanz keine Mühe macht.

Zur Ausführung des Versuches wird nach Retgers⁷⁶ in der Weise verfahren, daß man die zu untersuchende Substanz in einen Scheidetrichter bringt und dieselbst mit Methylenjodid übergießt, auf welchem sie, wie wir voraussetzen wollen, schwimmt. Nun wird unter wiederholtem, gutem Durchmischen so lange Benzol hinzugefügt, bis die Probe schwimmt. Da wir die selbstverständliche Annahme machen, daß ein möglichst reiner Stoff vorliegt, bei welchem einzelne Teilchen ein kleineres spezifisches Gewicht haben können, weil sie Mutterlauge oder Luftblasen enthalten, so wird lediglich auf die schwersten Partikelchen Rücksicht zu nehmen sein. Schließlich wird die Flüssigkeit möglichst rasch (um ungleichmäßige Verdunstung zu verhüten) in ein Pyknometer übergeführt, in welchem man das spezifische Gewicht der Benzolmischung in bekannter Weise ermittelt¹⁷⁷. Hierzu kann auch die Mohr-Westphalsche Wage dienen.

Als Übungspräparat kann man reinstes Kaliumsulfat benutzen, das spezifische Gewicht soll bei 20 $^{\circ}$ C zu 2,666 mit einem maximalen Fehler von etwa $\pm 0,001$ gefunden werden.

3 Für Körper, die ein größeres spezifisches Gewicht besitzen, können leichtschmelzende Salze benutzt werden, doch fallen die Bestimmungen natürlich weit weniger genau aus, und man wird sich begnügen müssen, das spezifische Gewicht zwischen weiten Grenzen einzuschließen. Wir erwähnen die folgenden Verbindungen bzw. Mischungen:

Substanz	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt
$\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,3	70 $^{\circ}$
$\text{AgNO}_3 + \text{HgNO}_3$	4,5	110 $^{\circ}$
$\text{AgNO}_3 + \text{TiNO}_3$	4,8	70 $^{\circ}$
² $\text{AgNO}_3 + 3 \text{AgJ}$	5,0	70 $^{\circ}$
$\text{HgNO}_3 + \text{TiNO}_3$	5,3	76 $^{\circ}$

¹⁷⁵ A Thiel u L Stoll, B 53 (1920) 2003. E Clerici, C 1925, II, 675.

¹⁷⁶ Z f physik Chemie 3 (1889) 289. Besonders empfehlen möchte ich bei diesem Anlaß die Pyknometer mit Vakuummantel, die zumal für das Arbeiten mit Methylenjodid angebracht sind, da dieses die Dichte mit der Temperatur stark verändert. Vgl Landolt-Bornsteins Tabellen.

¹⁷⁷ Vgl Sommerfeldt, C 1910, II, 849.

E Clerici schlägt leicht schmelzbare Thalliumsalze vor mit 0—32% Tl F in Tl-Formiat erhält man Dichten von 5,05 bis 5,38 bei 100—110°. Die Schmelzen sind nicht zah und lassen sich filtrieren

4 Bei noch höherem spezifischem Gewicht kann das Verfahren von Brill und Evans¹⁷⁹ angewendet werden man mißt den Körper mittels des Mikrometers, berechnet das Volumen und bestimmt das Gewicht auf der Mikrowage

b) Flüssigkeiten und Gase Man arbeitet wohl am besten mit Pyknometern, die nach dem Ostwaldschen Prinzip gebaut sind (v Wartenberg, Fußnote) Beispielsweise benutzt M Nicloux eine Pipette v Cornec und Cottet, die etwa 0,1 cm³ faßt — Über Emil Fischers Pyknometer vgl den Abschnitt über Mikropolarisation § 32 — Vgl noch die Literatur¹⁸⁰

§ 31. Hinweis auf elektrolytische Bestimmungsmethoden.

Von den zahlreichen elektrolytischen Mikromethoden¹⁸¹ haben Verfahren zur Bestimmung des Kupfers am meisten Anklang gefunden

Pregl hat einen Apparat angegeben, bei welchem die Elektrolyse in einer Proberohre erfolgt Die Ruh rung wird bewerkstelligt, indem man die Lösung in gelindem Sieden erhält Ein Kühler führt das verdampfte Wasser wieder in das Elektrolysengefäß zurück Die negative Elektrode ist eine Platinnetz-elektrode, die positive Elektrode wird durch einen starken Platindraht gebildet Die Bestimmungen fallen auf etwa 0,005 mg genau aus

Nähere Beschreibung in Pregl, Organ Mikroanalyse¹⁸², abgedruckt auch im Praktikum¹⁸³

§ 32. Polarimetrie.

Man kann in den gebräuchlichen Apparaten, die zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens verwendet werden, leicht noch recht kleine Flüssigkeitsmengen benutzen, wenn man sich nur entsprechend enger Rohren bedient

¹⁷⁹ C 1908, II, 1760, Journ Chem Society **93**, 1442

¹⁸⁰ Ub Best d spez Gew v kl Flüssigkeitsmengen v Wartenberg B **42** (1909) 1126, ub Gasdichtebest Nernst Z f Elektrochem **1903**, 622, v Wartenberg, B **39** (1906) 381, Z anorg Ch **56** (1908) 320, Dichte d flüss Ozons Riesenfeld und Schwab, B **55** (1922) 2088, Dichtebest m d Pipette Nicloux Bull Soc Chim Biol VII Juni 1925 750 Gelegentlich kann auch bei Flüssigkeiten die Schwebemethode gute Dienste leisten, s Praktikum 142 Gasdichtebest m d Schwebewage Stock und Ritter, Z Physik Ch **119** (1926) 333

¹⁸¹ Verwiesen sei auf Janecke, Fr **43** (1904) 547, O Brill und Evans, Journ Chem Soc London **93**, 1442, C 1908, II, 1760, E Bose und F Conrat, Z f Elektrochem **14** (1908), 86, Emich und Donau, M **30** (1909), 755, R Heinze, Z angew Ch **27** Aufsatz (1914), 237, E H Riesenfeld und H F Moller, Z f Elektrochem **21** (1915), 137, E Warburg, C 1920, I, 199, F Henrich und W Schenck, C 1920, I, 200 Über Goldbestimmungen s Fuchs, Mch I (1923) 86, über Wismut, Silber und Zink vgl bei den betr Ionen

¹⁸² Pregl, O M 164 ff ¹⁸³ S 159.

1 Verfügt man über etwa $0,2 \text{ cm}^3$ Flüssigkeit, so verwendet man die Emil Fischersche Einrichtung¹⁸⁴, die das Arbeiten mit dem Lippichschen Halbschatten-Apparat mit dreiteiligem Feld gestattet. Man benutzt Röhrchen, welche 5 oder 10 cm lang sind, $1,5 \text{ mm}$ Lumen besitzen, $0,1$ — $0,2 \text{ cm}^3$ fassen und welche sich in den Polarisationsapparat unmittelbar einlegen lassen. Die Röhrchen sind aus farblosem Glas verfertigt, aber in eine Hülle aus Hartgummi eingelassen, so daß kein Licht seitlich eindringt¹⁸⁵. Sie haben den großen Vorteil, daß viele trübe Lösungen, die anfänglich ganz undurchsichtig sind, sich beim ruhigen Lagern des Rohres durch Sedimentierung noch klären, was bei eigentlichen Capillarrohren nicht der Fall ist.

Wesentlich ist die Beleuchtung. Emil Fischer verwendete eine Nernst-Lampe, deren Licht durch ein Prisma zerlegt wird, gegenwärtig wird man sich einer Metallfadenlampe bedienen, nur der gelbe Teil wird benutzt und die Beleuchtungsanordnung ist



Abb 63



Abb 64

Zur Polarimetrie nach Emil Fischer

fest montiert, damit keine willkürliche Verschiebung durch ungeschickte Beobachter eintritt.

Die Ablesungen fallen sehr scharf aus, bei einiger Übung beträgt der Fehler selten mehr als $0,02^\circ$. Als Pyknometer benutzt Emil Fischer ein Gefäß von der gewöhnlichen Form, das aber auch nur $0,1 \text{ cm}^3$ faßt. Es ist nebenstehend (Abb 63) in natürlicher Größe abgebildet. Das größere Gefäßchen (Abb 64) dient zum Abwägen der Flüssigkeit und zur Bereitung der Lösung, wobei man mit einer Platinöse umrührt. Die Überführung der Lösung in das Pyknometer oder in das Polarisationsrohr geschieht mittels einer capillar ausgezogenen Röhre, die bis zum Boden des Polarisationsrohres reicht. Die Wagung des Stoffes, dessen Drehungsvermögen ermittelt werden soll, muß auf $0,05 \text{ mg}$ richtig sein.

¹⁸⁴ Sitz-Ber d Kgl Preuß Akad d W 1908, XXVIII, physik-math Kl S 552 B 44 (1911) 129

¹⁸⁵ Bezugsquelle Schmidt und Haensch, Berlin, Prinzessinnenstr

2 Soll mit noch kleineren Quantitäten gearbeitet werden, so sind die bei den spektroskopischen Versuchen erwähnten Capillaren aus dunklem Glas¹⁸⁶ zu benutzen, welchen man einen Durchmesser von 0,4—0,5 mm und eine Länge von 5 oder 10 cm gibt. Dabei kann allerdings der Polarisationsapparat mit dreiteiligem Feld nicht verwendet werden, wohl aber läßt sich mit dem Wildschen Polaristrobometer ganz gut arbeiten. Die Capillarrohren werden mittels Gummistopfen (kurze Stücke starkwandigen Schlauchs) in ein weiteres „Schutzrohr“ eingesteckt (Abb 65), das man so aussucht, daß es möglichst knapp in das sonst zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Rohr paßt. Zum Abschluß der Capillarrohren dienen runde Deckgläser von 3 mm Durchmesser, welche infolge Adhasion haften. Die Lichtquelle kann ein gewöhnlicher Spektralbrenner (z. B. nach Riesenfeld) sein, wenn man die kurze Capillare verwendet. Bei Benutzung der

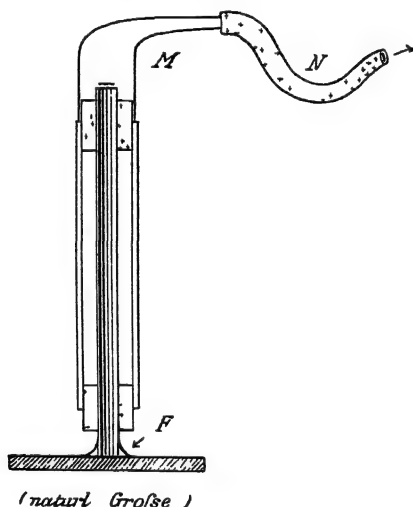


Abb 65

Füllung der polarimetrischen Capillare

längeren ist Bogenlicht vorzuziehen, man projiziert entweder mittels eines Brillenglases den positiven Krater auf die Eintrittsöffnung des Apparates und schaltet ein rotes Glas dazwischen oder benutzt Kohlenstäbe, die durch Einlegen in konz. Kochsalzlösung im Vakuum entsprechend vorbereitet worden sind. Zur Bestimmung der Dichte mußte in diesem Fall z. B. das Verfahren v. Wartenbergs¹⁸⁷ benutzt werden.

Bei der Füllung der Capillaren ist, wie schon bemerkt, darauf zu achten, daß sich keine Luftblaschen darin bilden, welche den Versuch verderben. Am einfachsten verfährt man in folgender Weise (vgl. Abb 65). Man bringt eine Spur Vaseline auf die eine Basis der Capillare, etwa in die Mitte zwischen Rand und Bohrung und legt nun das oben erwähnte Deckglaschen auf, nach leichtem Druck mag das Vaseline ein Drittel der Berührungsfläche von Deckglas und Capillare ausfüllen. Hierauf steckt man die Röhre M über das so adjustierte Ende der Capillare, senkt das andere

¹⁸⁶ Donau, M 29 (1908) S 333 Bezugsquelle: Carl Zeiss, Jena

¹⁸⁷ B 42 (1909) 1126 oder Stahler-Tiede-Richter II, 2, 731

Ende in den z B auf einem Objektträger befindlichen Tropfen F und saugt mittels des Schlauches N vorsichtig so lange, bis die Flüssigkeit das Deckglas berührt. Hierauf wird die Capillare vom Objektträger abgehoben und auf der Unterseite mit einem zweiten Deckglaschen verschlossen.

2a Da bei sehr vielen polarimetrischen Versuchen keine aggressiven Flüssigkeiten zur Anwendung kommen, kann man auch Metall-(Messing-)rohren benutzen, die ein geschickter Institutsmechaniker leicht herzustellen vermag. Sie werden der Länge nach aus zwei Teilen zusammengelötet, erhalten eine Bohrung von 1 mm \varnothing und fassen daher bei 10 cm Länge etwa 8 mm³. An den Enden ist das Rohr mit Spiegelplatten verschlossen, die wie bei den gebräuchlichen größeren Rohren mittels einfacher Fassungen angepreßt werden. Damit sich das Rohr beim Anfassen nicht erwärmt, erhält es eine Korkhülle. Die Füllung geschieht, wie unter 1 angegeben. Für saure Lösungen dürfen sich Hartgummirohren herstellen lassen. Zur Entfernung von Luftblaschen kann evtl. die Zentrifuge verwendet werden.

3 Einen einfachen Apparat, der mit weißem Licht arbeitet, hat C Neuberg angegeben.¹⁸⁸

§ 33. Grundlagen der Nephelometrie.

Die Bestimmung der Masse sehr kleiner Niederschlagsmengen ist durch vergleichende Messung der Trübung möglich, die die betr. Niederschläge hervorbringen, wenn sie in einer klaren Flüssigkeit gleichmäßig verteilt sind. Derartige Bestimmungen sind schon seit langem in Gebrauch, denn Gay-Lussac, Mulder (1859) und Stas (1867) haben sich bereits der Methode der Trübungsmessung bedient. Neuere Apparate rühren von Th W Richards und Wells, ferner von Kober, Dienert, Blooi, Baudouin und Bénard und W Mecklenburg her, endlich haben in jüngster Zeit H Kleinmann und C Pulfrich vorzügliche Instrumente dieser Art angegeben.¹⁸⁹

Da die Nephelometer wesentlich auf dem Prinzip der Colorimeter beruhen und die Colorimetrie nicht in den Rahmen dieses Buches gehört, dürfen folgende kurze Angaben genügen, sie sind dem unten zitierten Beitrag entnommen und beziehen sich in erster Linie auf das Kleinmannsche Nephelometer, das in jüngster Zeit namentlich zu physiologisch-chemischen Zwecken Anwendung findet.

Das Kleinmannsche Nephelometer¹⁹⁰ ist ein für die Zwecke der nephelometrischen Messung umgebautes Duboscq'sches Colorimeter. Der Umbau besteht, wenn man von verschiedenen kleinen Änderungen absieht, wesentlich darin, daß man die Beleuchtungsanordnung derart abändert, daß das Licht normal zur Achse der Tauchzylinder die trübe Flüssigkeit durchdringt. Dadurch soll erreicht werden, daß nur das von den Teilchen der Trübung abgelenkte Licht zur Beobachtung gelangt. Da man bei dieser

¹⁸⁸ Biochem Z 67 (1914) 102

¹⁸⁹ Über die bis einschließlich zum Kleinmannschen Nephelometer angeführten Instrumente vgl. Stahler-Tiede-Richter II, 2 (1925) S 804, ferner etwa noch Liesegangs Bericht (Wissensch. Forschungsberichte VI, Steinkopf 1922) S 16 ff. Über das Pulfrichsche Instrument s. Z f Instrumentenkunde 45 (1925) S 35, 61, 109, 521. C 1925, II, 218, 1926, I, 1238.

¹⁹⁰ Biochem Z 99 (1919) 115, 135 und 137 (1923) 144. Bezugsquelle Schmidt und Haensch, Berlin, Prinzessinnenstr. 16.

Anordnung normal zum Tyndallstreifen beobachtet, so ist die Intensität des Tyndalllichtes nach Lord Rayleigh direkt proportional der Anzahl der beugenden Teilchen n in der Volumseinheit der Lösung, proportional dem Quadrat des Volumens der einzelnen Teilchen v und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Wellenlänge λ des Lichtes

$$J = \frac{nv^2}{\lambda^4} k$$

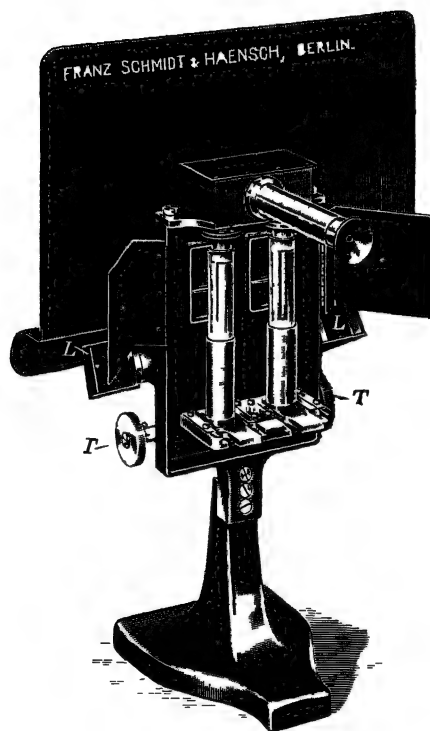


Abb. 60 Nephelometer nach Kleinmann

Die Gesamtmasse der trübenden Teilchen in der Volumeneinheit, also ihre Konzentration $c = nv$, wenn s das spezifische Gewicht der Teilchen ist, es folgt daher für J

$$J = \frac{c v}{\lambda^4} k$$

Vergleicht man zwei Medien, deren Trübung durch ein und denselben Stoff hervorgerufen ist, bei Beleuchtung mit derselben Lichtquelle, so kann man s und λ in die Konstante einbeziehen

$$J = c v k_1$$

Die Intensität des von einem Raumelemente des Tyndallstreifens parallel zur Achse der Tauchzylinder abgebeugten Lichtes ist dann also der Konzentration des die Trübung verursachenden Stoffes und der Teilchengröße proportional

Die Intensität des gesamten, in dieser Richtung abgebeugten Lichtes ist ferner, wie Kleinmann mittels seines Nephelometers erwiesen hat, der Höhe der beleuchteten Flüssigkeitsschicht (der Höhe des Tyndallstreifens) proportional. Diese Gesetzmäßigkeit dürfte um so besser erfüllt sein, je geringer die Höhe der beleuchteten Flüssigkeitsschicht ist. Beim hier besprochenen Instrument beträgt die Höhe dieser Schicht maximal 45 mm und die Abweichungen von der besprochenen Gesetzmäßigkeit sind augenscheinlich kleiner als der durchschnittliche Fehler, der durch die Apparatur usw. verursacht wird. Man kann also für dieses Nephelometer, wenn h die Höhe der beleuchteten Flüssigkeitssäule ist, die Intensität I des gesamten in der Richtung der Achse der Lauchzylinder abgebeugten Lichtes gleichsetzen

$$I = c \cdot v \cdot h \cdot k_1$$

Kleinmann stellt nun, um die Unbekannte v zu eliminieren, die zu vergleichenden Lösungen unter Einhaltung völlig analoger Bedingungen her und erreicht dadurch, daß das Volumen v der die Tyndallerscheinung hervorrufenden Teilchen in beiden Lösungen dasselbe ist. Wenn man dann durch Veränderung der Höhen h die Intensität des von den beiden Lösungen ausgesandten Tyndalllichtes gleich gemacht hat, $I = I_1$, dann ergibt sich die Konzentration der zu untersuchenden Lösung an trübendem Stoff zu

$$c = \frac{h_1}{h} \cdot c_1$$

Die Konzentration der Vergleichslösung (c_1) wird natürlich als bekannt vorausgesetzt.

Die Konzentrationen der Lösungen verhalten sich mithin umgekehrt wie die Höhen der beleuchteten Schichten, wodurch sich diese nephelometrische Gesetzmäßigkeit in volliger Analogie mit dem entsprechenden Gesetz der Colorimetrie befindet.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes hängt jedoch von der Realisierbarkeit der Forderung der gleichen Teilchengröße in den verglichenen Lösungen ab. Und es ist von vornherein einzusehen, daß das Einhalten dieser Bedingung in verschiedenen Fällen verschiedene Schwierigkeiten bereiten wird und daß es auch Fälle geben wird, in denen man sie nicht erfüllen kann. So gibt Kleinmann an, daß sich die Fällung der Phosphorsäure mit Strychninmolybdanreagens zur nephelometrischen Bestimmung vorzüglich eignet, während Silberchloridsuspensionen von gleicher Teilchengröße sehr schwierig herzustellen sind.

Die Eignung einer Reaktion zur nephelometrischen Auswertung muß also in jedem Einzelfall erwiesen werden.

Wir fügen die Abbildung (66) des Kleinmannschen Instruments bei und verweisen im übrigen auf die eingangs erwähnte Literatur.

§ 34. Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Nach Barger-Rast.

1 Die Methode von Barger zeichnet sich durch eine besonders einfache Apparatur aus, man braucht nur eine Petrischale und ein Mikroskop. Die von Rast eingeführten Verbesserungen erleichtern die Manipulationen und ermöglichen die Erreichung größerer Genauigkeit.¹⁹¹

¹⁹¹ B 37 (1904) 1754, Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. VIII (1915) 1, B 54 (1921) 1979.

Das Prinzip ist folgendes „Hat man in einer Capillare Tropfchen einer abwechselnd osmotisch stärkeren und schwächeren Lösung, so sucht sich die Konzentration derselben auszugleichen, indem von den verdünnteren Tropfchen Lösungsmittel auf die konzentrierteren isotherm hinüberdestilliert, da die schwächeren Lösungen die größere Dampfspannung besitzen. Die stärkeren wachsen also auf Kosten der schwächeren, was man im Mikroskop verfolgen kann, bei Wasser dauert es Tage, bei Alkohol Stunden, bei noch flüchtigeren Lösungsmitteln Minuten. Man kann auf diese Weise eine Objektlösung für osmotisch stärker oder schwächer als eine bekannte Vergleichslösung eines anderen Stoffes erklären, in eine osmotische Skala einordnen und notigenfalls durch eine zweite Unterteilung die Grenzen noch enger ziehen. So erfährt man die Normalität der Lösung.

Ein unscheinbarer, aber großer Vorzug dieser Methode, den mit ihr keine andere teilt, ist der, daß sie keine peinlich gereinigten und getrockneten Lösungsmittel erfordert, ja sogar beliebige Gemische als Lösungsmittel zu verwenden gestattet, ist es ja doch nur notwendig, daß Objekt- und Vergleichslösung aus der gleichen Flüssigkeit hergestellt werden. Auch Barger hebt schon mit Recht als einen Hauptvorzug hervor, daß sie das fast alle organischen Körper lösende Pyridin zu verwenden gestattet, das für ebullioskopische Zwecke sehr schwer genügend rein zu erhalten ist und für kryoskopische un bequem tief gefriert.

2 Beschreibung der Methode. Die wirkliche Länge der Tropfen ist an sich gleichgültig, es interessieren hier nur ihre Änderungen. Darum genügt es, wenn ein Ende festgelegt wird, das andere gegen eine Strichmarke zu messen, die man in der Nähe des Meniscus anbringt. Eine solche Marke, die gleichzeitig mit dem Meniscus im Gesichtsfeld scharf erscheint, herzustellen, ist allerdings nicht möglich, aber auch gar nicht nötig, es genügt ja vollauf, wenn Meniscus und Marke nacheinander scharf eingestellt werden können, da das Okularmikrometer zwischen beiden vermittelt. Als Marke dient ein Strich auf einem Glasstreifen („Meßplatte“), auf den die Capillare aufgeklebt wird.

Das Festlegen des einen Tropfendes endlich beruht auf folgender Erscheinung: wenn man eine Capillare nochmals (bis auf Haarteinheit auszieht, dann in der feinausgezogenen Strecke abbricht, Flüssigkeit in dieselbe einschießen läßt und schließlich mit dem feinen Ende den Saum einer Flamme berührt, so schmilzt dasselbe zu, ohne daß die Flüssigkeit zurückweicht: es bildet sich nur ein winziges Bläschen und der Flüssigkeitstropfen ist unverrückbar festgelegt.

Meßplatten. Man verwendet Glasstreifen 1—2 cm breit, 17 cm lang, als Strichmarke eignet sich ein mit Canadabalsam aufgeklebtes schwarzes Haar, das durch ein Deckglaschen geschützt wird, oder die Bruchkante eines umgekniffenen Stückchens Stanniol, das in gleicher Weise aufgeklebt wird, oder endlich lediglich ein Deckglaschen, dessen Ränder mit Canadabalsam überstrichen werden.

Petri-Schalen. Zur Verbesserung der optischen Definition und des Wärmeausgleichs mißt man nach Barger die Röhrchen in eine mit Wasser gefüllte Petri-Schale eingelegt. Eine solche ist leicht zu fertigen, indem man auf einen Glasstreifen, 4 cm breit, 20 cm lang, 4 Glasstäbe als Rand mit Wachs aufklebt. Solche Streifen sind nie ganz eben; die konkave Seite des Streifens soll nach unten gekehrt sein, da sie sich auf dem anzunassenden Objektstisch strenger schiebt. Die Petri-Schalen oder die Meßplatten tragen Nummern.

Capillaren. Diese sollen $\frac{1}{2}$ —1,2 mm äußere Dicke haben, 20—30 cm lang und glatt abgeschnitten sein. Die Herstellung erfolgt durch zwei Personen aus gewöhnlichen Glasröhren, ein Auszug liefert 3 m Capillare. Es ist nicht notwendig, daß dieselben überall gleich dick sind, es ist sogar bequemer, wenn sie sich an einem Ende etwas erweitern.

Mikroskop Rast verwendet ausschließlich Objektiv 3, Okular 4 (Leitz) (Vergrößerung 105fach) Dem entspricht etwa Zeiss Okular 3, Objektiv B oder 4—A

3 „Ausführung Skala der Vergleichslosungen Man verdunnt eine 1 n-Lösung mit Hilfe einer Burette oder Pipette auf 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 n¹⁹²

Füllen der Röhren Man verschließt die Capillare rechts mit dem angchauchten Finger, läßt durch Luftten des Fingers links etwa 5 cm Vergleichslosung aufsteigen, dann durch Heben und Neigen 3—4 mm Luftblase und schließlich 4—5 cm Objektlosung eintreten Diese läßt man 3 cm weit ins Rohr hineingleiten, schmilzt rechts zu und zieht das linke Ende fein aus (über einem 3 mm hohen Flämmchen erhitzen, außerhalb desselben ausziehen) Dann bricht man links ab, so daß 2 cm des Ausgezogenen stehen bleiben, und schmilzt dies am Ende zu Dann zieht man auch rechts fein aus bricht rechts ebenso lang ab und läßt die Flüssigkeit zurücksinken, bis sie in die feine Spitze links einschießt (deren zugeschmolzenes Ende wird mit dem Fingernagel abgebrochen) Dann berührt man den Saum einer Flamme¹⁹³ erst mit dem linken äußersten Ende, dann mit dem rechten Das Ausziehen und Zuschmelzen der rechten Seite wird meist einmal wiederholt, da das leere Ende zu lang ist

Einlegen der Röhren Die Röhre wird auf die Meßplatte gelegt, so daß das Ende des Objekttröpfens $\frac{1}{2}$ mm nahe an der Strichmarke liegt, und mit weichem Wachs rechts und links festgeklebt Das Ganze legt man — Capillare nach unten — in eine Petri-Schale ein und füllt mit destilliertem Wasser, das im Zimmer gestanden hat Nach 5—10 Minuten mißt man mittels eines Okularmikrometers den Abstand des Meniscus des Objekttröpfens vom Strich oder Stanniolrand So mißt man die erste Serie durch

In erster Serie kann man nach 3—12 Stunden die zweite Messung vornehmen und hat dann die Losung zwischen zwei Grenzen eingeschlossen, die um 0,2 n auseinanderliegen, was oft schon genügt Anderntalls teilt man das Intervall nochmals in 2 oder 5 Stufen und läßt jetzt über Nacht stehen, bei über 60° siedenden Lösungsmitteln 2 Tage

Die Veränderungszahlen bilden durchaus nicht immer eine gerade Linie, dies kommt von der wechselnden Größe der Luftblase her, durch die die Dämpfe der Flüssigkeit hindurchdestillieren müssen, der Sinn der Veränderungen ist jedoch stets richtig

Es kommt weniger auf große Feinheit der Ausführung an als auf die Sicherheit der Vermeidung von Verwechslungen Man wähle deshalb stets eine Vergleichslosung von anderer Farbe als die Objektlosung und wende die Objekttröpfen stets auf dieselbe Seite, z B die linke, so daß sie also im Gesichtsfeld rechts erscheinen Als vorzügliche Ursubstanz diene Azobenzol, dessen glatte Krystalle sehr sauber über Glanzpapier und durch Flaschenhalse gleiten, nur bei roten Objektlosungen verwende man Naphthalin Als Lösungsmittel sind alle niedrig siedenden geeignet, insbesondere auch Äther (gewöhnlich), der sich durch schnellen Eintritt der Veränderungen auszeichnet, Essigäther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, 90%iger Alkohol Hohes Lösungsvermögen besitzt pyridinhaltiges Aceton Doch beachte man, daß bei Herstellung der Lösungen mit Lösungsmitteln, die nicht streng konstant sieden, Erwärmen unmöglich ist, da sie sich sonst fraktionieren

4 Die Herstellung der Objektlosungen Bei geringen Substanzmengen ist die Fehlergrenze nicht mehr durch die Molekulargewichts-Bestimmung, sondern durch die Herstellung der Objektlosungen bedingt Diese geschieht bei kostbaren Substanzen in einer Glasröhre von 3 mm Lumen und etwa 15 cm Länge durch Einwagen der Substanz (einige Milli-

¹⁹² Unter Normalität ist wie bei Messungen der Gefrierpunkts-erniedrigung zu verstehen 1 Mol pro Kilogramm Lösungsmittel

¹⁹³ Bei Pyridin 2 cm hoch, sonst kleiner

gramm) und des Lösungsmittels (50—100 mg) Man füllt die Substanz ein, schüttelt sie zu Boden und reinigt, wenn nötig, die Wandung mit Holzdraht Dann zieht man das obere Ende maßig aus, so daß man die Capillare noch einführen kann, bricht ab, wagt, bringt das Lösungsmittel mittels einer ganz neuen Capillarpipette ein, wagt und schmilzt oben zu Nach dem Zuschmelzen ist natürlich auch das Erwärmen erlaubt Zum Gebrauch bricht man das Ende ab und schmilzt hernach wieder zu

Die Veränderungen durch Wärmeausdehnung kann man vernachlässigen, wenn im Raume die Temperatur auf $1-2^{\circ}$ gleich bleibt

Entscheidung über das einfache oder doppelte Molekulargewicht läßt sich stets durch die erste Serie, also in einem halben Tag herbeiführen Bedarf 5—10 mg Zur Aneignung der Methode empfiehlt sich als Objektlösung eine 0,5-n Lösung von Naphthalin in Essigäther (3,2 g in 50 g)

Sehr geeignete haltbare Skalen stellt man dadurch her, daß man sie auf langhalsige Ampullen füllt Eine solche hat etwa 2 cm^3 Inhalt und einen Hals von etwa 16 cm Länge und solcher Weite, daß man eine Capillare eben noch einführen kann, nach jedesmaligem Gebrauch wird der Hals zugeschmolzen Sie werden aus Glasrohr von 1,5 mm lichter Weite durch Aufblasen einer Kugel gefertigt Zur Füllung pumpt man die Ampullen luftleer und schmilzt den Hals an einer verengten Stelle ab In eine Flasche eingestoßen, füllen sich diese Ampullen von selbst, indem die Spitze abbricht Der Hals ist leerzusaugen Die Lösungen müssen einzeln auf der chemischen Wage hergestellt werden (für das Lösungsmittel genügt die halbanalytische) Für beinahe alle Zwecke genügt eine einzige Skala, nämlich eine Pyridin-Skala Pyridin erfordert stets einen Tag (besser 3—5 Tage) Wartezeit

In zweiter Serie müssen natürlich alle Lösungen einzeln auf der chemischen Wage mit exsiccatorgetrockneten Substanzen hergestellt sein und bei den Ablesungen genau gleiche Temperaturen herrschen, dann werden aber Resultate von ähnlicher Genauigkeit leicht erreicht

Bei schwerer flüchtigen Lösungsmitteln (Wasser, Ameisensäure usw.) kann man nach Barger die isotherme Destillation durch Erwärmen sehr unterstützen Auch hier bringt das Rast-Verfahren eine große Vereinfachung bei Bargers Verfahren zwingen nämlich die beim Abkühlen auftretenden Kondensationen in den trennenden Luftblasen dazu, im Strome siedenden Wassers unter dem Mikroskop zu messen und die Veränderungen abzuwarten Hier genügt es dagegen, die Meßplatten in den Trockenschrank zu bringen und nach der Abkühlung wieder zu messen Die Änderungen sind viel zu groß, als daß sie durch so kleine Störungen verwischt würden Die Befestigung der Capillare geschieht in diesem Falle durch Festschmelzen des freien Endes an der schmalen zu wählenden und zur Spitze ausgezogenen Meßplatte

Noch etwas verfeinern läßt sich die Methode durch eine Änderung die aber wesentlich mehr Ablesungen erfordert Man gibt nach dieser nicht einen, sondern mehrere lange Tropfen analog der ursprünglichen Barger'schen Methode in die Rohre und muß jetzt natürlich von jedem Tropfen Anfang und Ende gegen einen Fixpunkt messen Um eine an unverwechselbaren Fixpunkten reiche Meßplatte herzustellen muß man dieselbe ihrer ganzen Länge nach mit einem unregelmäßigen, charakteristischen, klar durchsichtigen Muster belegen

Diese Anforderungen erfüllt sehr gut ein Muster von Glasläden, das folgendermaßen hergestellt wird Man bestreicht die Meßplatte dünn mit Canada- oder Coparabalsam und knüllt dann über ihr etwas Glaswolle zwischen den Fingern Um passende Dichte der Bestreuung zu erzielen, legt man sie einmal unter das Mikroskop Das Gesichtsfeld soll immer nur einige Faden zeigen, die mit einigen Strichen notierbar sind, ihre Enden und Schnittpunkte liefern die Fixpunkte, Zweifarbigkeit des Musters erreicht man durch Bestreuen mit kurzgeschnittenen feinsten Metalldrähten,

sie erhöht die Wiedererkennbarkeit. Man läßt das Harz im Trockenschrank erhitzen und langsam abkühlen.

Man verwendet 7 Tropfen von etwa 1,5 cm Länge und mißt die inneren fünf. Die trennenden Luftblasen macht man 1—2 mm lang. Nur ein Endtropfen kann festgelegt werden. Am anderen Ende darf das Rohr niemals kurzerhand zugeschmolzen werden, sondern muß vorher, wie beschrieben, ausgezogen sein, andernfalls neigen die Luftblasen dazu, sich langzuziehen. Man lege Wert auf übersichtliche Skizzierung der Gesichtsfelder mit den Tropfenenden. Die Fixpunkte werden auf der Skizze mit Farbstift markiert. Man beachte ferner, daß eine Ablesung gegen einen Fixpunkt, der im Tropfen liegt, +, gegen einen solchen in der Luftblase — ist. Das Okularmikrometer muß sehr lange Striche haben, am besten ist ein solches, dessen Teilung ein Quadrat bedeckt.

Mittels dieser Verfeinerung gelang es bei $\frac{1}{5}$ -Losungen noch 1% Differenz nachzuweisen (Harnstoff in 90%igem Alkohol, die eine Lösung wurde aus einem Teil der andern durch Zusatz von 1% Lösungsmittel hergestellt) und bei einer Konzentration von $\frac{1}{100}$ und 8% Differenz die Tropfen noch im richtigen Sinn in zwei ausgesprochene Serien zu scheiden.“

5 Versuche. Als Ursubstanz sei Azobenzol, als Probesubstanz Naphthalin empfohlen, als Lösungsmittel Essigäther. Vom Naphthalin nimmt man z. B. eine 0,45 molare Lösung, vom Azobenzol wird eine Skala hergestellt, d. h. Lösungen von 0,1, 0,2, 0,3 usw. bis 0,7 Normalität. Bei den Versuchen wird sich zeigen, daß die 0,4 n-Lösung Lösungsmittel an die Objektlösung abgibt, während die 0,5 n-Lösung Lösungsmittel aufnimmt. Für viele Zwecke wird diese Feststellung genügen, evtl. sind die Versuche mit der Reihe 0,42, 0,44, 0,46, 0,48 fortzusetzen.

Wegen ihrer großen Genauigkeit und — wie bereits Barger hervorhebt — Unabhängigkeit von den besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels, eignet sich die beschriebene Methode hervorragend zur Untersuchung von Assoziationen.¹⁹⁴

II. Nach K. Rast.

Rast¹⁹⁵ hat im Campher ein Lösungsmittel gefunden, das sich durch eine so hohe Depression auszeichnet, daß es die Möglichkeit eröffnet, statt des Beckmann-Thermometers ein gewöhnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer zu benutzen und die Messung im Schmelzpunktapparat vorzunehmen. Die Gefrierpunktdepression des Camphers beträgt nämlich 40° für ein Mol im Kilogramm Lösungsmittel, d. h. für „eine Normalität“, während die betreffenden Zahlen z. B. für Benzol 5°, für Wasser nur 1,86° sind. Auch besitzt der Campher ein hervorragendes Lösungsvermögen. Man bestimmt den Schmelzpunkt unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln, auf die z. B. S. 48 ff. hingewiesen worden ist.

¹⁹⁴ Die für die Rastschen Methoden erforderlichen Behelfe liefert Goetze, Leipzig, Nürnberger Straße 56.

¹⁹⁵ B. 55 (1922) 1051, 3727.

Erstes Verfahren „Man schmilzt einige Milligramme Substanz mit der 10—20fachen Menge Campher in einem sehr kleinen, mit Bichromat und Schwefelsäure gereinigten Proberöhrchen zusammen, nimmt von dem erstarrten Schmelzkuchen etwas mittels eines Mikrospatels¹⁹⁶ heraus und bestimmt davon den Schmelzpunkt

Das Proberöhrchen wird auf der Wage in die Bohrung eines Korkes gesetzt. Nach dem Einwiegen der Substanzen wird es durch einen Kork verschlossen, in den eine zugespitzte Stricknadel gesteckt ist. Durch Eintauchen in ein kleines Bad aus heißer Schwefelsäure oder Paraffin wird der Inhalt geschmolzen und gemischt. Dies dauert nur einige Sekunden. Die hierbei oben ansublimierenden Spuren Campher wurden anfänglich nach ihrer Entfernung zurückgewogen, doch zeigte sich, daß sie niemals einen merkbaren Fehler verursachen. Die Masse wird nun herausgestochen, wobei die eigentümliche Weichheit des Camphers sehr zustatten kommt, und auf ein Achatschälchen oder Uhrglas gegeben. Man drückt nun ein dünnwandiges Schmelzpunktröhrchen gegen die Körner, schiebt diese dann mittels eines Glasstabchens hinab und drückt sie zusammen. Das Röhrchen wird nun in die seitliche Öffnung eines Schmelzpunktapparates eingeführt oder besser 2 cm über der Substanz capillar ausgezogen und mittels der etwa 15 cm langen Capillare mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt.

Die Mischung beginnt schon weit unter dem Schmelzpunkt auszuweichen wie tauendes Eis, um schließlich zu einer trüben Flüssigkeit zu werden, in der man mit Hilfe einer Lupe scharf ein zartes Krystallskelett sieht, das anfänglich die ganze Schmelze durchsetzt, bei langsamer Temperatursteigerung aber sich von oben her auflöst. Das Verschwinden der letzten Kryställchen am Boden bezeichnet den richtigen Schmelzpunkt.

Es ist nach Rast überflüssig, Korrekturen für den herausragenden Faden oder Normalthermometer anzuwenden, da es sich ja nur um Differenzbestimmungen handelt.

J. Houben¹⁹⁷, der die Anwendbarkeit des Verfahrens auf nicht zu leicht flüchtige Flüssigkeiten erwiesen hat, empfiehlt hingegen Normalthermometer zu benutzen, da gewöhnliche Instrumente oft ungleiche Intervalle aufweisen.

Zweites Verfahren Herstellung der Lösungen. Es hat sich gezeigt, daß man die Capillaren ohne Gefahr für die Genauigkeit etwas weiter wählen darf als gewöhnlich, nämlich mit einem Lumen von 2—3 mm. Außerdem läßt man sie sich gegen das offene Ende konisch erweitern, so daß sie die Gestalt der Abb. 67 bekommen. Dagegen ist Dünnwandigkeit und abgerundete Bodenform nach wie vor unerläßlich. Zum Einfüllen dient ein Mikrospatel (Abb. 68).

Die Capillare wird senkrecht in die Bohrung eines Korkes (außerhalb der Mikrowage) gesetzt. Die Substanz muß vom Spatel auf den Boden der Capillare frei fallen. Dann gibt man den Campher hinzu, schiebt die Körner desselben mittels eines nicht abgerundeten Glasstabchens die Wandungen hinab und drückt sie auf dem Boden zusammen, was sich sehr reinlich ausführen läßt. Zwischendurch wird die Capillare jedesmal auf der Mikrowage liegend gewogen. Zum Schlusse wird die Capillare zuge-

¹⁹⁶ Aus hartem Messingdraht durch Plattschlagen und Feilen leicht zu fertigen.

¹⁹⁷ J. pr. [2] 105 (1923) 27.

schmolzen und wie gewöhnlich zu einem Faden ausgezogen, der mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt wird (Abb 69) Durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen wird der Inhalt gemischt

Zum Anfassen bei der Wagung dient die Holtzsche Pinzette¹⁹⁸ oder auch ein kurzes Glasstabchen, das am Boden angeschmolzen ist und mit den Fingerspitzen gefaßt werden darf (Abb 70) Die hier gezeichneten Glasformen lassen sich unschwer durch Ausziehen eines Reagensglases über der Schnittbrennerflamme und Abschneiden mittels eines scharfen Glasmessers erhalten, sie sind selbstverständlich, peinlich vor Staub geschützt, aufzubewahren Auch ein Einfulltrichterchen der Abb 71 leistet ab und zu gute Dienste

Eine leichte wulstige Verdickung des Bodens der Capillare läßt sich meist nicht vermeiden und schadet auch nichts

Die Höhe des Schmelzgutes in der Capillare darf nicht 2 mm überschreiten, 3 mm Höhe bergen schon die Gefahr eines Fehlers

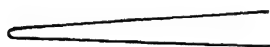


Abb 67

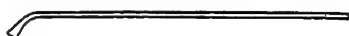


Abb 68



Abb 69

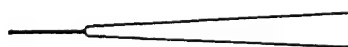


Abb 70

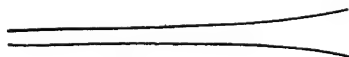


Abb 71

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach K Rast

in sich Man nehme dabei so wenig Substanz, als man überhaupt einzufüllen imstande ist ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ mg) und in der Regel 2—3 mg Campher

Als Übungsmaterial empfiehlt Rast Naphthalin, Sulfonal, Acetanilid Man findet z B Molekulargewichte von 126 (statt 128), 225 (228), 142 (135)¹⁹⁹

Über weitere Methoden der Mikromolekulargewichtsbestimmung vgl das Kapitel „Spezifisches Gewicht“ (§ 30) und die Literatur²⁰⁰

A Zinke verwendet Perylen als Lösungsmittel²⁰¹

¹⁹⁸ Bezugsquelle Bender & Hobein, München

¹⁹⁹ Über neuere Erfahrungen mit den Rastischen Methoden s u a W S Ssadirow und A K Michailow, Biochem Z 150 (1924) 368, C 1924, II, 1960, 1926, I, 815 Hrymakowski und Rychter, C 1926, I, 1867

²⁰⁰ Pregl, O M 194, R Hober, Physikal Chem d Zelle 61 Leipzig u Berlin 1914 Sehr nahelegend ist die Anwendung des Viktor Meyer-oder des A W Hofmann-Apparates für Temperaturen von z B 100—150° #

²⁰¹ B 58 (1925) 2386

C. Präparativer Teil.

§ 35. Allgemeines.

1 Es liegt in der Natur der präparativen Methoden, daß sie sich an die qualitativen und quantitativen Verfahren anlehnen, namentlich an die letzteren, da ein präparatives Verfahren im allgemeinen um so besser ist, je vollständiger der Stoff abgeschieden wird, dessen Gewinnung man anstrebt. Natürlich werden sich gegenüber dem Makroverfahren Unterschiede ergeben, doch lassen sich hierfür wenig allgemeine Anhaltspunkte anführen. Mit der Kostbarkeit des Materials, die in vielen Fällen zur Anwendung der Mikromethode zwingen wird, treten selbstverständlich Fragen in den Hintergrund, die bei der gewöhnlichen Makroarbeit oder in der Technik in Betracht kommen können, wie z. B. die Frage der Menge des erforderlichen Lösungsmittels. In Fällen, wo man einen großen Überschuß an diesem anwendet, wird namentlich großes Gewicht auf seine Reinheit zu legen sein.

Auch bei den präparativen Methoden ist die richtige Dosierung die erste Bedingung für ein erfolgreiches Arbeiten. Im folgenden seien einige Anhaltspunkte über die wichtigsten Abscheidungs- und Reinigungungsverfahren so weit zusammengestellt, als sie in den Rahmen des Buches gehören und nicht schon in den vorangehenden Paragraphen erörtert worden sind. Wer Freude und Interesse an der Mikroarbeit hat, wird sich an der Hand des Angegebenen leicht zurechtfinden.

2 Die Wägung des Rohmaterials und die des gewonnenen Stoffs wird meist auf einer gewöhnlichen Analysenwaage vorgenommen werden, da die Ablesung der ganzen Milligramme ausreichen dürfte. Wer viele derartige Versuche ausführt, kann zwecks Zeitersparnis eine Hartmann-Braunsche Torsions- oder eine vereinfachte Salkonwaage benutzen. Letztere wird so justiert, daß z. B. das zum Absaugen benutzte Donausche Schälchen die Waage annähernd zum Einspielen auf Null bringt.^{201a}

§ 36. Das Umkrystallisieren.

1 Über das Preglsche Verfahren, vgl. die Originalmitteilung²⁰², daselbst findet man auch die Beschreibung der dem Haushoferschen Mikrofiltrierapparat nachgebildeten Schwingerschen Nutsche.

2 Sehr vorteilhaft erweist sich die Zentrifuge bei der Trennung von Krystallen und Mutterlauge. Man kann z. B. die Stizewowskischen Trichter benutzen (S. 46) oder nach Pregl Trichter und Filtratsammelgefäß zu einem einfachen Apparaten, der Zentrifugalnutsche, vereinigen. Näheres a. a. O.²⁰³

^{201a} Beschreibung Praktikum S. 55, Methoden S. 251 ff.

²⁰² Pregl, O. M. S. 204, abgedruckt im Praktikum S. 33

²⁰³ Mch. II (1924) 76

3 Gelegentlich ist es von Vorteil, den Krystallbrei, dessen Mutterlauge entfernt werden soll, auf eine z B zentimeterhohe Schicht kreisrunder Filtrierpapierscheibchen zu streichen, die man dann auf den Boden eines zylindrischen Zentrifugegefäßes bringt. Als oberstes Scheibchen dient ein gehärtetes Filterchen. Man bedeckt evtl die Substanz selbst noch mit einem solchen Scheibchen, legt, wenn nötig, nochmals gewöhnliches Filtrierpapier darauf und beschwert schließlich das Ganze mit einem massiven Glas- oder Bleizylinderchen, das gut in den Zentrifugierzylinder paßt. Wird hernach zentrifugiert, so werden die Krystalle sehr vollkommen von der Mutterlauge befreit.

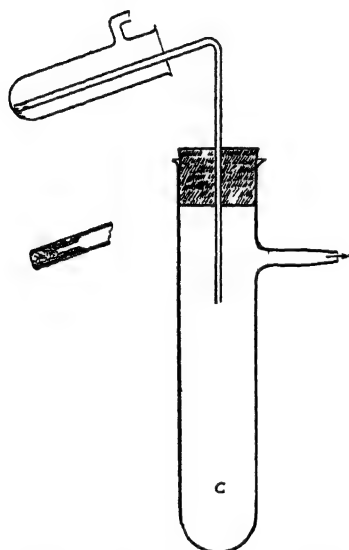


Abb 72 Absaugen der Krystalle im Mikrobecher

4 Bei leichtlöslichen Substanzen kann es sich empfehlen, das Absaugen der Krystalle in dem Mikrobecher vorzunehmen, in

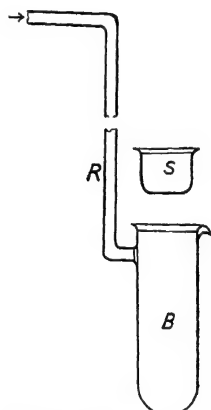


Abb 73 Mikrobecher mit Ansatzrohr und Deckel

dem das Umkrystallisieren bewerkstelligt wurde. Dies ist folgendermaßen leicht zu erreichen. In ein Röhrchen von 1 mm Lumen (Abb 72) bringt man ein winziges Bauschchen Asbestwolle, die am Ende festgeschmolzen wird, wie die Nebenabbildung in dreifacher Vergrößerung zeigt, durch kurzes Erhitzen des Röhrchens, das man drehend in die Mikroflamme bringt, gelingt dies rasch. Das Röhrchen wird, wie aus der Abbildung ersichtlich, gebogen und mit der Absaugevorrichtung verbunden, deren seitliches Ansatzrohr zur Pumpe führt. Indem man die Krystalle mittels des Endes, wo die Asbestwolle sitzt, zusammenstreicht, sammelt man die Mutterlauge in dem Behälter c. Zweckmäßig faßt man hierbei den Mikrobecher mit der linken, das Absaugerohr mit der rechten Hand,

bringt später einen Streifen * gehärtetes Filtrierpapier in die Krystallmasse, verschließt mittels eines Korkes und überläßt das Röhrchen einige Stunden sich selbst. Statt des gehärteten Papierstreifchens kann bei sehr kleinen Mengen ein (gereinigter) Zwirnfaden gute Dienste leisten. An Stelle der Absaugevorrichtung (Abb 72) wird oft auch eine Glascapillare, die am Ende in eine Spitze ausgezogen ist, ausreichen, man kann sie etwa horizontal in den Krystallbrei einlegen und durch Saugen mit dem Munde nachhelfen. Den Inhalt überträgt man durch Ausblasen in einen Mikrobecher. Das Einlegen des oben erwähnten Streifens * wird meist nicht zu umgehen sein. — Nach mehrmaligem Absaugen verstopft sich das Asbestfilter mitunter, man saugt dann etwas reines Lösungsmittel hindurch.

5 Soll die im Mikrobecher abgesaugte Substanz daselbst etwa rasch getrocknet werden, so kann durch das seitliche Ansatzrohr (Abb 73) ein Luftstrom geleitet werden, der vorher eine Schwefelsäurewaschflasche (und ein Asbestfilter) passiert hat. Der Becher kann in diesem Fall auch ein Deckelchen erhalten, wie aus der Abbildung ersichtlich ist. Bringt man den Becher in ein (Schwefelsäure-) Bad, so ist eine annähernde Bestimmung des Schmelzpunktes möglich. (Vgl. Praktikum S. 138, 139.)

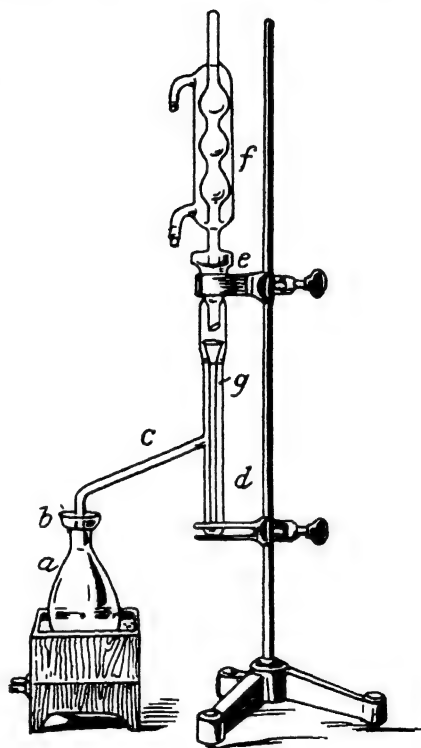


Abb 74 Laquers Extraktionsapparat

§ 37. Ausschütteln, Extrahieren.

1 Das einfachste Verfahren besteht darin, daß man die auszuschüttelnde Flüssigkeit mit dem Extraktionsmittel in der (kleinen) Proberöhre durchschüttelt und, falls keine gute Trennung der beiden Schichten spontan erfolgt, zentrifugiert. Hierauf wird die Lösung abgezogen, wobei man sich des capillaren Hebers S. 43 bedient. Natürlich kann man sich auch kleine Scheidetrichter anfertigen lassen, die so zu dimensionieren sind, daß sie in die

Zentrifuge passen²⁰⁴ Zum Abdestillieren des Lösungsmittels kann etwa der G a w a l o w s k i s c h e Apparät, § 38, dienen, wenn man es nicht vorzieht, dasselbe einfach preiszugeben

2 Einen Mikroextraktionsapparat hat Fritz L a q u e r beschrieben²⁰⁵ Durch das Rohr c (Abb 74) treten die (Äther-) Dämpfe in das etwa 7 cm³ fassende Extraktionsgefäß d, der mit der Substanz beladene Äther tritt gleichfalls durch c in den Siedekolben a zurück Die Glasschliffe b und e sind mit Hg gedichtet

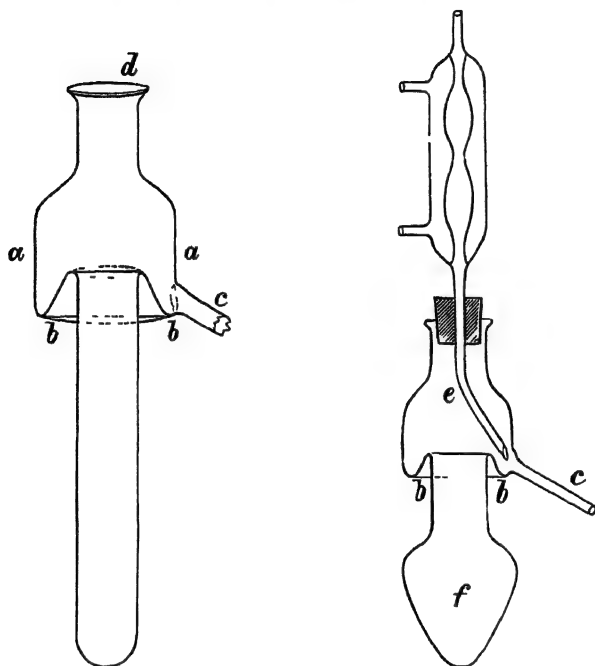


Abb 75 und 76 G a w a l o w s k i s Destillierapparate

Der in f kondensierte und durch g abfließende Äther tritt am tiefsten Punkt des Gefäßes D aus, das einen Durchmesser von 12 mm besitzt Zur Ausschaltung photodynamischer Wirkungen kann evtl ein federndes Schutzblech (dunnes Eisenblech) über das Extraktionsgefäß geschoben werden — Der Apparat ist zunächst für Milchsäurebestimmungen erdacht worden, dürfte aber auch in anderen Fällen gute Dienste leisten Ubiquens lassen sich Mikroextraktionsapparate mit sehr einfachen Mitteln (Proberöhren usw) improvisieren

²⁰⁴ v Fellenberg, Mch II (1924) 24

²⁰⁵ Z physiolog Ch 118 (1922) 215 durch C 1922, II, 973 Bezugsquelle F & M Lautenschlager, Frankfurt a M

§ 38. Mikrodestillation (Fraktionierung).

1 Apparate nach A Gawalowski²⁰⁶ Die Konstruktion der Apparate ist aus den Abb 75 und 76 ohne weiteres verständlich Das in halber natürlicher Größe gezeichnete Proberöhrchen (Abb 75) ist bei aa mit einer kropfartigen Erweiterung versehen, welche ein Ansammeln des Destillats in b und ein Abfließen durch c ermöglicht Die Öffnung d wird mittels eines kleinen Trichterchens, einer Glaskugel oder nach Art der Abb 76 mittels eines Rückflußkühlers verschlossen Die eigentümliche Form des Kolbenraumes f schützt gegen Überkochen des Destillationsgutes Zur Erhitzung dient ein passendes Bad An Stelle des Korkes kann selbstredend auch ein Schliff angebracht werden

2 Von den anderen Apparaten, die für ähnliche Zwecke vorgeschlagen worden sind²⁰⁷, erwähnen wir die Preglsche Vorrichtung für Vakuumdestillation kleiner Substanzmengen²⁰⁸ Von hervorragender Bedeutung sind die A Stockschen Methoden zur experimentellen Behandlung fluchtiger Stoffe²⁰⁹

²⁰⁶ Fr 49 (1910) 744

²⁰⁷ Vgl etwa Methoden S 119 ff u Stahler-Tiede-Richter, II, 2, 783 ff, besonders aufmerksam gemacht sei auf P Gross u A H Wright, Journ Ind and Eng Chem 13 (1921) 701

²⁰⁸ Pregl, O M 206

²⁰⁹ B 47 (1914) 154, 50 (1917) 989, 51 (1918) 983, 53 (1920) 751, abgedruckt in den Methoden S 125 ff

Spezielle Mikrochemie.

A. Anorganischer Teil.

§ 39. Übersicht über die qualitativen Mikroreaktionen.

Im folgenden wird eine Zusammenstellung gegeben, die die überwiegende Mehrzahl der bisher vorgeschlagenen Mikroreaktionen enthält²¹⁰

Natürlich wird man hierbei wieder vor die Frage gestellt Wann soll eine Reaktion als „Mikroreaktion“ bezeichnet werden? Feigl hat den Vorschlag gemacht²¹¹, alle jene Reaktionen als „für mikrochemische Zwecke brauchbar“ zu bezeichnen, die den Nachweis von Mengen bis zu 10 µg gestatten. Auf das Volumen ist dabei nicht Rücksicht genommen. Wie alle Einteilungen hat wohl auch diese ihre Vor- und Nachteile und vor allem ist eine strenge Unterscheidung kaum möglich. Z. B. wird man im allgemeinen geneigt sein, die sog. Tupfelreaktionen, zu denen vor allem die Anwendung der Reagenspapiere führt, eher den Makro- als den Mikroreaktionen zuzuzählen. Trotzdem habe ich einige Tupfelreaktionen in die Zusammenstellung aufgenommen, getreu dem schon an anderer Stelle aufgestellten Grundsatz, daß gerade eine zweckentsprechende Vereinigung von Mikro- und Makroarbeit angestrebt werden soll.

In den Tabellen bedeuten

Bl	Blätter	Ndschl	Niederschlag	schw	schwarz
br	braun	Okt	Oktaeder	St	Sterne
dichr	dichroitisch	or	orange	Stb	Stäbchen
du	dunn	Pr	Prismen	Taf	Tafel (-n)
f	fein, form	Pu	Pulver	Taf	Tafelchen
ge	gelb	Py	Pyramiden	tess	tesseral
gr	grün	Q (q)	Quadrate, (-isch)	tetr	tetragonal
hx	hexagonal	R (r)	Rechtecke (-ig)	Tu	Tupfelreakt
kl	klein	reg	regelmäßig	verz	verzerrt
ku	kurz	rh	rhombisch	w	winklig
m	meist	Rhb	Rhomboeder	Wu	Würfel
monokl	monoklin	ru	rund	X	X-formen
Ndl	Nadeln	s	seitig		

²¹⁰ Eine ähnliche tabellarische Übersicht enthalten die Wilhelm Behrens'schen Tabellen, auf welche auch einige Male verwiesen wird.

²¹¹ Mch I (1923) 4

Wo keine Farbe angegeben wird, ist die Erkennungsform farblos

Bei den Literaturangaben²¹² gelten folgende Abkürzungen

Bs H Behrens-Kley, M A
 Sch Schooris B
 H Haushofer
 St Strengs Anleitung in Fuchs-Brauns, Bestimmung d Mineralien, Gießen 1907
 W B Wilhelm Behrens, Tabellen z G b mikroskopischen Arbeiten, Braunschweig (Bruhn) 1892

Die Zahlen für die Empfindlichkeitsgrenze sind leider nur bedingungsweise vergleichbar, Behrens bezieht sie immer auf Tropfchen von 1 mm³, Schoorl in der Regel auf eine eingedunstete feste Probe. Eine Berücksichtigung der Feiglschen Vorschläge zur Kennzeichnung der Reaktionen (vgl S 3) wäre natürlich äußerst wünschenswert, ist aber allgemein wohl noch nicht durchführbar, da die erforderlichen Daten vielfach fehlen.

Für die Elemente Cp, Dy, Er^{212a}, Eu, Gd, Ho, Sc, Tb, Tu und Yb scheinen keine Mikroreaktionen bekannt zu sein. Über Po vgl etwa Lattes und Lacassagne^{212b}

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr µg	Lit - Nachw
Aluminium	Al	Cs-Alaun	tess Okt, m verz	0,35	Bs 80
		K- (NH ₄) ₃ AlF ₆	" " m reg	0,1	Sch 97
		AlO ₃ H ₃ + Kongo	rot Ndschl	0,3	Bs 82
		" " Patentblau	bl	—	Bs 82
		AlO ₃ H ₃ + Alizarin S	rot Ndschl	—	Keisermann ²¹⁸
		Al ₂ O ₃	6s Taf	—	Atack ²¹⁴
		Morins Al	fluoresc Lsg	0,0001	Rathgen ²¹⁵
					Goppelroeder
					Schantl ²¹⁶
					Feigl ²¹⁷
Antimon	Sb	Cs-Chlorostibit	m 6s Taf	0,16	Bs 101
		Cs-Jodostibit	or " " u St	0,01	Sch 50
		-Oxalat	t Ndl	1	Bs 102
		Ba-Antimonyltartrat	sechs Taf	1	103
		Na-Antimonat	tetr Pr, Linsen	0,5	102
		-Oxyd	Wu, Okt, Korner	—	H 14
		-Sulfid	or Ndschl	0,001	Imich ²¹⁸
		Pyrogallolylbdg	kl kantige Kr	0,7	Feigl ²¹⁹
		Tu m P-Mo-Saurc	bl Fbg	0,2	220
		Urotropin			H J (ole ^{220a}

²¹² Vgl die Liste der Abkürzungen ^{212a} Vgl Bs 122 ^{212b} C 1924, I, 1982

²¹⁸ Koll - ch Beih I (1910) 432 ²¹⁴ Fr 58 (1919) 363 ²¹⁵ Fr 53 (1914) 33

²¹⁶ Mch II (1924) 174 ²¹⁷ Mch I (1923) 18 ²¹⁸ A 351 (1907) 426

²¹⁹ Mch I (1923) 75 ²²⁰ Mch I (1923) 4 ^{220a} C 1923, IV, 559

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr µg	Lit - Nachw
Arsen	AsO ₃ ''	-Trioxyd Silberarsenit	tess Okt m ge Ndl	0,14 —	Bs 134, H 15, Sch 45
	AsO ₄ '''	-Sulfid -Jodid (NH ₄)CaAsO ₄ · 6H ₂ O	ge Ndschl ge 6s Taf, du Stb X, Sargdeckel	0,01 1 0,035—0,5	Emich l c Bs 135, Sch 47 Bs 135 vgl Sch 46
		-Ammonmolybdat (NH ₄)MgAsO ₄ · 6H ₂ O	ge ru Korner St, X, Sargdeckel	0,22 0,05	„ 136 Sch 47
		Arsenspiegel		0,5	Billeter und Marfurt ²²¹
		Fällung nach Bettendorff Gutzeitprobe Denigesprobe mittels HgNO ₃	br Flocken ge, br, schw Frbg Rauten u a	0,02 0,8 —	Scheucher ²²² ²²³ ²²⁴
Barium	Ba	BaSO ₄	m Kreuze, r Taf	0,05	Bs 58, Sch 115
		BaSiF ₆	Weidenbl, St	0,09	Bs 59, H 18
		BaCrO ₄	m ge Korner, kl Q, R	0,08	Bs 59, Sch 114, H 17
		-Antimonyltartrat	siehe Sb	0,08	Bs 103
		-Kaliumferrocyanid	q Taf	0,45	St 77, vgl Bs 60
		-Tartrat	wie Ca	—	
		BaCO ₃	Ndl	—	H 19
		-Oxalat	Pr, Taf	—	„ 19
		Ba(NO ₃) ₂	tess Wu, Okt	—	„ 22, Bs 60
		BaCl ₂ · 2H ₂ O	rh Taf	—	„ 23
		Ba[JO ₃] ₂	gekrummte Ndl n	—	Deniges ²²⁵ Bolland ²²⁶
		-Cyanurat -Rhodizonat	ku du Pr rot Ndschl	— 0,25	Deniges ²²⁷ Feigl ²²⁸
Beryllium	Be	-Kaliumoxalat	Wetzsteine, Gips- formen	0,8	Bs 47
		-Sulfat	tctr Sternformen	—	H 23 } vgl Bs 48
		-Chlorplatinat	ge q oder 8s Taf	—	H 24 }
		-Na-Uranylacetat	blassg Rhb	—	Bs 48
Blei	Pb	PbCl ₂	rh Pr, Rauten, Gitter	0,3	} Bs 91—94, H 25, Sch 17
		PbJ ₂	ge m 6s Bl	0,2	
		PbSO ₄	kl Rauten	0,04	
		PbCO ₃	Ndl u Stabchen	0,06	
		PbCrO ₄	ge Rauten u Pr	0,1	
		bas Chromat	rote kl St	—	Bs 88, 94
		K ₂ PbCu(NO ₂) ₆	schw - br Wu	0,003	} Bs 93, vgl Sch 23
		Cs ₂ PbCu(NO ₂) ₆	kl schw br Wu	0,003	
		-Oxalat	6s q u r Taf, Salmiakformen	0,2	
					Bs 94

²²¹ Helv Ch A VI (1923) 771 ²²² M 42 (1921) 411

²²³ Z B Mayrhofer, Az 165 ²²⁴ Fr 48 (1909) 395

²²⁵ C 1920, IV, 64 ²²⁶ C 1921, II, 474

²²⁷ C 1920, IV, 550 ²²⁸ Mch II (1924) 188

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit-Nachw
Blei	Pb (Forts)	-Nitrat PbS -Pikrolonat Tupfelreaktion m Benzidin	m flache tess Okt schw Ndschl Ndlbuschel Tupfelreaktion m Benzidin	— 0,008 0,008 1,5	Bs 94, H 25 Emich l c Kisser ²²⁹ Feigl ²³⁰
Bor	BoO ₃ '''	KBF ₄ Curcumareaktion (NH ₄)BF ₄	rh Pr, Rauten Br-Färbung, NH ₃ bl Tafelchen	2,0 0,0005 —	Bs 105 Emich l c W B 151
Brom	Br' Br ₂	TlBr AgBr Ti ₂ PtBr ₆ K ₂ PtBr ₆ TiAuBr ₄ -Stärke Eosin Viol Farbst a Schiff's Reag Anilin-Vbdg nach Pozzi-Escot ^{232a}	} m kl Wu schr kl ge Okt or Okt or Pr dichr (ge-br) or Färbung Spektrum Viol Farbst a Schiff's Reag Anilin-Vbdg nach Pozzi-Escot ^{232a}	0,16 0,05 0,006 0,24 0,7 2,0 30 10	} Bs 174, 175 Pillat ²³¹ u a Guareschi- Deniges ^{2 2}
Cadmium	Cd	-Carbonat -Oxalat -Mercurirhodanid -Ferricyanid -Chromat Cd -Chloridammoniak CdS Rb ₄ CdCl ₆ CdClO ₄ ·2 Pyridinverbdgen Diphenylcarbazidrk Kalkwasser Urotropin	Kl Kugelnchen monokl Rauten, Rhomboid dick, rechte Pr Py ge Pu, kl Wu (wie Zn) Wu R grauer Schwamm m Wu u St ge Ndschl Rhomboider tess Okt Stb X rot viol Flg (Tu) h Pr u Tat	0,01 0,34 10 0,03 — — — 0,006 0,01 — 0,05 4	Bs 73, 74 , „ H 53, Sch 70 „ „ „ 75 , 75, Bottger ²³³ , H 52 H 54 Emich l c Sch 70 (Rimbach) Salvadori ²³⁴ Kolthoff Spacu Ripan ²³⁵ Feigl l c Pozzi-Escot } ²³⁵ H J Cole }
Caesium	Cs	C ₂ SnCl ₆ -Silicomolybdat C ₂ PtCl ₆ Cs ₂ AgAuCl ₆	tess Okt kl ge Körner schr kl ge tess Okt schw Wu	10 0,25 0,1 0,1	Bs 38 39 39 38 Bayer ²³⁷ Vogel ²³⁴ Wells ²³⁹ Emich ²⁴⁰

²²⁹ Mch I (1923) 27 ²³⁰ Mch I (1923) 12 ²³¹ C 1920 II 229

²³² Aus der ziemlich umfangreichen Literatur Fr 52 (1915) 451, 607

^{232a} C 1907 II, 1355 ²³³ Bottger 232

²³⁴ C 1917, II, 325 ff ²³⁵ Mch II (1924) 92

²³⁵ Gmelins Handb, 8 Aufl 33 60 Urotropin gibt nach Cole auch Krystallfällungen mit Bi, Sn, Au, Ir, Pt, Pd, Hg, Ag, die nicht in die Tabellen aufgenommen wurden C 1923, IV, 559 ²³⁷ M 41 (1920) 223 ²³⁸ M 46 (1925) 265

²³⁹ Am Journ of Science, [5] 4 (1922) 476 — Über eine Reihe von Caesiumverbindungen siehe auch H Ducloux, Mch II (1924) 108 ²⁴⁰ M 46 (1925) 261

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit.-Nachw
Calcium	Ca	-Sulfat	monokl Taf, Zwillinge, Ndl	0,04	Bs 49, Sch 120, H 32
		-Tartrat	rh Pr, 6s Taf	0,03	" 51, " 122, Kisser ²⁴¹
		-Kalium-(Ammon-) Ferrocyanid	q Taf	0,015	Bs 53, Sch 122, Feigl ²⁴²
		-Oxalat	a) tetr flache Py, b) monokl Rhb- ähnliche F	0,06	Bs 52, H 35
		-Natriumcarbonat	rhomboide Taf	—	" 52, Molisch ²⁴³
		-Kaliumcarbonat	6s Taf, St	—	Molisch ²⁴⁴
		-Phosphat	spitze Rhomboide	—	Bs 53
		-Fluorosilicat	unregelm 6s Taf	—	" 53, H 39
		-Carbonat	kl ru Körner, Stb, Rh	—	H 38
		-Pikrolonat Farbung m Anthra- purpurin	kl monokl > Pr	0,01 —	Kisser ²⁴⁵ Keisermann l c
Ccr	Ce	-Natriumsulfat	kl Linsen	0,02	} Bs 125—27 H 40 42, 46
		-Carbonat	Stachelkugeln, Wei- denbl, Rauten	0,05	
		-Oxalat	Ndl, Kreuze, Q	0,04	
		-Kaliumferrocyanid	ru od q Körner	0,1	
		-Formiat	„Pentagondodeka- eder“, Kugeln	—	
		-Sulfat	monokl od hex Pr, Kugeln	—	
		-Succinat	stachelige, wollige Aggregate	—	Feigl ²⁴⁶
		Tupfelreaktion	m Benzidin	0,15	
(chlor)	Cl'	TlCl	tess Wu Kreuze, 6s Taf, Kleebl	0,1	Bs 40, H 47, 125
		AgCl	tess Wu, Okt	0,05	" 120
		Tl ₂ PtCl ₆	ge sehr kl Okt	0,004	" 41
		K ₂ PtCl ₆	ge Okt	0,7	" 26
		CrO ₃ Cl ₂	br Dampf	—	
Chrom	CrO ₄ ''	Mischkrystalle RbCrO ₄ + RbMnO ₄	rh Pr, X, Taf	—	" 173
		Ag ₂ Cr ₂ O ₇	blutrote Rauten und Sechsecke	0,06	Bs 121, Sch 99
		Bleichromate Benzidinblau 1,8-Dioxy-naphthalin- 2,6-disulfosaure	feine bl Haarbuschel gc Ndl n Bl	0,05 0,02 0,8	vgl Pb Bs 88, Sch 99 Koenig ²⁴⁷

²⁴¹ C 1923, II, 163 ²⁴² Mch II (1924) 85

²⁴³ Mikrochem d Pflanze (1921) 50 ²⁴⁴ Daselbst 49

²⁴⁵ Mch I (1923) 25 ²⁴⁶ Mch I (1923) 19 ²⁴⁷ C 1911, I, 1654

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit - Nachw
Eisen	Fe	Berlinerblau ($\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Bariumoxalat ² -Fluorosilicat, -oxyduloxalat -Sulfid Pyridin - (u Chinolin-) Rhodan - Vbdg Dimethylglyoxim	bl Ndschl Okt feine Haarpinsel schw Ndschl rote Pr Rosafbg	0,002 0,2 0,1 — 0,008 0,05	Sch 95, Bs 84 " 95, " 84 " 95, " 84 } H 48 Emich l c Martini u Schamis ²⁴⁸ S Tschugajew ^{248a}
Fluor	F'	Na_2SiF_6 BaSiF_6	6s Taf, St, Pr siche Ba	2 0,7	} Bs 177, H 50
Caesium	Ga	Cs-Ga - Sulfat		—	Uhler u Browning ^{248b}
Germanium	Ge	GeS_2 u a		—	Haushofer ^{248c}
Gold	Au	Kolloid Au Thallochloraurat -Rhodanid ² (s - Jodoaurat Na - Chloraurat ($\text{C}_2\text{Ag}_5\text{AuCl}_6$ o - Toluidin	Rote Färbung " " (auch bl) gc Ndl rote wollige Rosetten gc Wu u kreuze metallglanzend rh Taf schw Wu gc Fbg	2,05 0,002 6 — 0,1	Bs 156 H 50 Donau ²⁴⁹ Bs 155 " 156 " 157 H 51 siche (s Pollard ^{248d}
Hafnium	Ht	ident mit Zirkon			Steidler ²⁵⁰
Indium	In	Rb_3InCl_6 (Cs_3InCl_6	Okt ahnl "	0,24 0,02	Bs 55 " 55
Jod	J'	$\text{TiI}_2 \cdot \text{AgI}$ PdI_2 K_2PtI_6	gc Pu TiI auch Rosetten br Ndschl br Pu, kl Okt	0,17 — 0,1 0,2	Bs 41 170 — 177 176

²⁴⁸ A Martini und S Schamis, Nuevo Metodo para el reconocimiento microquimico de los cationes mas comunes en las mezclas complejas Segundo congreso de quimica, Buenos Aires 18—25 9 1924

^{248a} Tschugajew und Orelkin C 1915 I, 636 S a C 1921 IV, 892

^{248b} C 1918 II 885 ^{248c} C 1888, 867 ^{248d} Analyst 44 (1919) 94

²⁴⁹ M 25 (1904) 545 ²⁵⁰ Mch II (1924) 131 Über das Verhalten des Hafniums vgl namentlich von Hevesy, Recherches s le prop du hafnium, Ber d Danischen Akad d W 1925

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr µg	Lit -Nachw
Jod	I ⁻ (Fort-) JO ₄ ⁻	HgJ ₂ -Stärke siche Ba	rote Taf, spitze Py bl Farbg	0,2 0,17	Bs 177 „ 176, H 52
Iridium	Ir	Rb ₂ IrCl ₆ Cs ₂ IrCl ₆	rote Okt „ „	0,3 —	Bs 165 W B 156
Kalium	K	K ₂ PtCl ₆ -Phosphomolybdat -Wismutsulfat KClO ₄	ge tess Okt, Zurr- formen ge ru Körner 6 s Taf siche Chlor	0,5—0,01 0,3 0,2 0,1	Bs 26, H 55, Sch 135 „ 29 „ 29 Sch 137, H 57 Deniges ²⁵⁰
		-Bitartrat, -Pikrat, -Sulfat, -Nitrat, -Fluorid -Carbonat -Fluorosilicat -Kobaltnitrit -Wismutthiosulfat -Silicowolframat	ähnlich m Mg violete tetr Pt u Pt Ndl, Stb, Wetzstein schw Ndschl dunkelrote Farbg blaue Farbg „ „	— 0,7	H 56—62 siche Co, Macallum ²⁵¹ Huyssse ²⁵² Rosenthaler ²⁵³
Kobalt	Co	-Kaliumnitrit -Mercurirhodanid -Ammonphosphat -Purpurcochlorid -Oxalat -Sulhd -Nitroso-β-Naphthol Anilineaktion, Chinolin- „ Boraxperle	kl ge Wu, Okt bl dicke Ndl, Stachelkugeln ähnlich m Mg violete tetr Pt u Pt Ndl, Stb, Wetzstein schw Ndschl dunkelrote Farbg blaue Farbg „ „	0,1 0,3—0,0001 0,3 — — 0,0003 0,0003 — ca 0,2	Bs 77, H 63, Sch 91 „ 75, Sch 92 Bs 77, O Richter ²⁵⁴ H 64 Emich l c „ „ „ F. C. H. 255 St 84, W B 155 256
Kohlenstoff	CO ₃ ²⁻	SrCO ₃ , CaCO ₃ CO ₂	Spharoidc, kl Ndl Blaschen	5 bzw 0,003 —	Bs 57, 157 Emich ²⁵⁷
Kupfer	Cu	K ₂ CuPb(NO ₂) ₆ Cuprammonferro- cyanid Cuprammoncyanurat -Mercurirhodanid	siche Pb m gefiederte Formen blutrot, Rauten, () Rauten ge-gr, ahnl Co	0,03—0,01 0,1 0,07 0,1	Bs 28, 67, Sch 69 „ 68 „ 68 „ 65

²⁵⁰ C 1917, II, 648 ²⁵¹ Literatur s b Molisch, Mikrochem d Pflanze

²⁵² Atlas (Leiden 1900) Tafel 26, Fr 39 (1900) 9

²⁵³ Mch II (1924) 29 Dasselbst noch weitere Reaktionen auf K, NH₄ und Mg

²⁵⁴ Zeitschr wissenschaft Mikroskopie 18 (1901) 252 ²⁵⁵ Mch I (1923) 16

²⁵⁶ Praktikum S 100 ²⁵⁷ Praktikum S 123

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit - Nachw
Kupfer	Cu (Forts)	-Jodur Cs_2CuCl_4 , CsCuCl_3 (?) -Nitrat, -Oxalate -Sulfid Anilinreaktion o-Toluidinreaktion -Pikrolonat -Benzoinoxim Benzidinreaktion Hamatoxylinreaktion NH_3 -Verbdg Katalytische Wirkung	Pu ge kurze Pr, rote Ndl, Pr br-schw Ndschl ge 4s Bl dichr Krystalle Stachelkugeln grun Schlieren Blaufärbung	0,05 0,1 — 0,008 — — 0,012 0,018 1,3 — 2 0,6	Bs 68 Sch 69 (Meerburg u Filipow) H 87 Emich ²⁵⁸ W B 159 " " 159 Kisser ²⁵⁹ Feigl ²⁶⁰ " 261 Bradley ²⁶² Emich ²⁶³ s z B Rosen- thaler ²⁶⁴ Fr L Hahn u G Leimbach ²⁶⁵ Uhlenhuth ²⁶⁶
	Cu	1-2-Diaminoantra- chinon-3-sulfo- saureverbdg Reakt v Pozzi-Escot Aminocaprins Py-Rhodanverbdg o-Nitrosophenol	gr-bl Ndschl gr Färbung ,	4 1	267 Lyle ²⁶⁷ Spacu ²⁶⁷ Baudisch Roth- schild ²⁶⁷ Menke ²⁶⁷
Lanthan	La	-Natriumsulfat -Carbonat -Oxalat -Kalumferrocyanid	abgerundete Pr stachelig Aggregate v Blättchen Ndl Rauten, Sech- ecke kl Rauten Sechsecke	0 04 0,06 0 06 0 1	} Bs 128, 129
Lithium	Li	-Fluorid -Phosphat -Carbonat -Sulfat	Wu Korner Rauten R gipsähnlich Farben	0 25 0 4 0 50 —	Bs 45 46 45 46 H 91 45 46 H 89 H 90
Magnesium	Mg	-Ammoniumphosphat -Pyroantimonat -Sulfate	wie Arsenat 6s Pr 6s Tat, Prismen	0 001 0 05 0 002 — —	Bs 42 Sch 120 H 92 () Richter ²⁶⁸ Bs 44 H 95 H 95

²⁵⁸ A 351 (1907) 426 ²⁵⁹ Mch I (1923) 27 ²⁶⁰ Mch I (1923) 75
²⁶¹ Mch I (1923) 1, ²⁶² C 1906 II, 1873 ²⁶³ Praktikum 95
²⁶⁴ Mch II (1924) 121 ²⁶⁵ B 55 (1922) 3070 ²⁶⁶ C 1910 II 914
²⁶⁷ C 1900, I, 399, 1907, II, 484 S a Schoorl Fr 67 (1925) 299
²⁶⁷ Lyle, Curtman, Marshall, Großmanns Fortschritte 12 (1916 17) 33
²⁶⁷ C 1923, II, 706 ²⁶⁷ C 1922 IV 737 ²⁶⁷ B 48 (1915) 1660
²⁶⁸ Wiener Akad-Ber math-nat Kl III, I (1902) 171

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr µg	Lit - Nachw
Magnesium	Mg (Forts)	Diphenylcarbazid- verbdg	rot Ndschl	—	Feigl ²⁶⁹
		-Benzolsulfonat -Ferrocyamid Reaktion m Chin- alazarin -Cs-Phosphat Hypoiodit	Prismen Blaufarbung Tetraeder rotl Ndschl	< 20 1 1	Rosenthaler ²⁷⁰ Feigl ²⁷¹ Hahn, Wolf, Jager ²⁷² Martini u Schamis l c Denigès ^{273 a}
Mangan	Mn	-Oxalat -Ammonphosphat -Superoxyd Manganatschmelze	Radspeichen wie Mg br Ndschl bl-gr Schmelze	1—0,3 0,3 0,2 0,1, 0,08	Bs 90, H 96, Sch 107 „ 91 „ 90 Sch 109, Denn- stedt ²⁷⁸
		Übermangansaure -Fluorosilicat Anilinverbindung -Cyanurat -Salicylat ² Benzidinreaktion -Benzolsulfonat Leuchtreaktion	rote Losung h. Krystalle ge dicke Krystalle verschied Krystalle grun Ndl Blaufarbung ahnlich Mg	0,02 — — — — 0,15 0,00002 — 0,001	Emich, Donau ²⁷⁴ } W B 160 Menke ²⁷⁵ van Zipp ²⁷⁶ Feigl ²⁸¹ „ ²⁸⁰ siehe Mg Donau ²⁷⁷
Molybdän	MoO ₄ ''	Ammonium(Kalium) phosphomolybdat Thallummolybdat Curcumareaktion	siehe K 6 s Taf, St Braunfärbung	0,13 0,04 1	Bs 147, H 97 „ 146 Steidler l c
Natrium	Na	-Uranylacetat -Mg-Uranylacetat -Fluorosilicat -Wismutsulfat -Antimonat (Niobat) -Chlorplatinat, -Cer- sulfat, -Sulfat, Ni- trat, Carbonat, Acetat	ge Tetraeder „Ikosaeder“ siehe F kl Stb siehe Sb	0,8—0,1 0,4 0,16 0,04 — —	Bs 32, H 101, St 87, Sch 137 ff Bs 33, vgl Sch 140 Bs 33, H 98, Sch 140 Bs 34 Bs 35, H 99, Sch 140 } H 98 ff
Neodym	Nd	-Succinat	wie Ce	—	Bs 131

²⁶⁹ Mch II (1924) 186

²⁷⁰ Mch II (1924) 29

²⁷¹ Mch II (1924) 86

²⁷² B 57 (1924) 1394

^{272 a} C 1923, II, 1234

²⁷³ B 44 (1911) 5

²⁷⁴ M 28 (1907) 825

²⁷⁵ C 1918, II, 667

²⁷⁶ C 1921 IV, 226

²⁷⁷ M 34 (1913) 949

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr μg	Lit-Nachw
Nickel	Ni	$K_2NiPb(NO_3)_6$ -Ammonphosphat -Oxalat-Ammonoxalat Dimethylglyoxim- verbdg	kl ge Wu q Taf m Pu rote Ndl-Buschel, dichr (rotviol- br ge) schw Ndschl blassgr Krystalle zigarrenf Kryst	0,008 0,01 1 0,5 0,0003	Bs 78 " 79 " 79, H 64 Sch 93 Kirschner ²⁷⁸
		NiS Anilinreaktion -Chlorid -Dicyandiamidin		0,0003 — —	Emich ²⁷⁹ C 1894, 694 St 89 Böttger 284
Niob	NbO ₃ '	Na-Niobat	Ndl, 6 s Taf, St	0,9	Bs 141, H 104
Osmium	OsO ₄ ''	K-Salz Cs- N ₄ H ₁₂ OsCl ₂ Katalyt Reaktionen	rotviol rh Okt, Stb gr-ge Okt hellge Stb	0,13 0,07	Bs 163, 164 Hofmann ²⁸⁰
Palladium	Pd	PdJ ₂ -Ammonjodid Ti ₂ PdCl ₄ -Thallorhodanid	schw -br Ndschl ge rechtw Gitter hellbr Stb u Ndl br rechtw Rosetten, Pr	0,1 — 0,2 0,07	Bs 160, 249 " 160 " 160 " 161
		-Diammoniumchloro- rhodat -Osmammonium- chlorid	viol Stb, Rauten br Buschel, R Hobelspane	— —	Bs 226 } 227 } ²⁸¹
Phosphor	PO ₄ '''	Ammoniummagne- siumphosphat Ammoniumphosphor- molybdat Silberphosphat Benzidinblau	siehe Mg " K ge St Tupfelreaktion bl Ndl	0,024 0,045 — 25 0015	Bs 138, H 108 " 137 H 110 H 100 Figg ²⁸² 283
	P ₂ O ₅ ''''	" Luteokobaltsalz	ge Ndl, Pr, Rauten	—	Bs 139
Platin	Pt	Cupridiammonium- Chloroplatinat	violette Ndl	006	Bs 159
	Pt	Kalium- Rubidium- Thallium- Anilinreaktion	siehe K kl ge tess Okt m ge Pu, schr kl Okt lichtge Pr	06 02 0004 —	Bs 158 W B 164
Uran	Pr	-Succinat	wic Ce	—	Bs 130

²⁷⁸ Mch I (1923) 88 ²⁷⁹ A 351 (1907) 426
²⁸⁰ K A Hofmanns Lehrbuch (1918) 203 # ²⁸¹ II Auflage
²⁸² Mch I (1923) 20 ²⁸³ Mch I (1923) 78, II (1924) 186

Element	Ion	Erkennungstform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr μg	Lit - Nachw
Quecksilber	Hg	Hg ₂ Cl ₂	erst feine Ndl, dann Korner	0,25	Bs 118, H 111
		Hg ₂ CrO ₄	rote Kreuze	0,5	" 118
		Hg ₂ SO ₄	monokl Pr, X	—	H 111
	Hg	Hg	Tropfchen	10, 0,2	Sch 24, Emich ²⁸⁴
		HgJ ₂	siehe J	0,075	Bs 119, vgl Sch 26
		Hg ₂ Cl ₂	" oben	0,05	" 118, Sch 26, 27
		Hg - Co - Rhodanid Sulfid Diphenylcarbazid- verbdg	" Co schw Ndschl bl Ndschl (Tu)	0,04—0,01 0,005 1,0	Emich ²⁸⁵ Feigl ²⁸⁶
Radium	Ra	Jodat	Doppelpy		Deniges ^{286 a}
Rhodium	Rh	-Kalium(Cs)nitrit -Oxalat Ammonium-, Cupr- ammonium- Palladammonium- Verbdg	ge Wu, Cs m 6 s St feine Ndl	0,09 0,4	} Bs 162
Rubidium	Rb	-Silicomolybdät -Chlorplatinat Rb ₈ Ag ₂ Au ₃ Cl ₁₇	siehe Cs " Pt blutrote Pr	0,7 0,5 0,1	} Bs 37, 38 siehe Cs
Ruthenium	Ru	Fällung m CsCl Färbung m NH ₄ CNS	br Korner rote Färbung	0,8 1,2	} Bs 166
Samarium	Sm	-Succinat	wie Ce	—	Bs 131
Sauerst	OH'	Lackmus (auf Seiden- faser)	bl Färbung	0,0002	Emich ²⁸⁷
Schwefel	S''	PbS (Faden)	schw - br Ndschl	0,004	} Emich ²⁸⁸ , ²⁸⁸
	SO ₄ ''	Gips	siehe Ca	—	
		Gips	" "	0,6	
		Cs - Alaun	" Al	0,36	
		PbSO ₄	" Pb	0,018	
		Benzidinsulfat	Ndl, Tai	0,054	
		Ag ₂ SO ₄	rh Py	—	
		Herapathit	rote Tai, Rosetten, dichr (farbl-rotvio)	—	Bs 121 ²⁹⁰
		Hg - Sulfat			Deniges ^{290 a}
	S ₂ O ₃ ''	Tl - Salz usw	Pr usw	0,015	Bolland ²⁹¹

²⁸⁴ Praktikum 87 ²⁸⁵ A 351 (1907) 426 ²⁸⁶ Mch I (1923) 12
^{286 a} C 1921, IV, 318 ²⁸⁷ M 22 (1901) 670, 23 (1902) 76 Über fr O₂ s Anm 315,
S 140 ²⁸⁸ I c u Fr 32 (1893) 163 ²⁸⁹ Mch I (1923) 47, s a Chamot, Ch Micro-
scopy, 428 ²⁹⁰ II Auflage ^{290 a} C 1918, I, 771 ²⁹¹ C 1920, II, 159

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empt Gr μg	Lit.-Nachw
Sc	SeO ₃ ''	Sc SeJ ₄ Hg-Verbdg	rote Flocken roter Ndschl	0,15—0,6 15	Bs 152, St 93 „ 153, St 93 Demigues ^{291a}
Ag	AgCl		siehe Cl	0,1	Bs 120, H 117, Sch 27
Silber	Ag ₂ Cr ₂ O ₇		„ Cr	0,15—0,3	Bs 121, H 118, Sch 29
	-Arsenit, -Arsenat, -Phosphat, -Oxalat, -Carbonat				H 117 ff
	Ag ₂ S		schw Ndschl	0 003	Emich l c
	Rb ₈ Ag ₂ Au ₃ Cl ₁₇		siehe Rb	0 01	siehe Rb
Silicium	SiO ₃ ''	{ Na ₂ SiF ₆ Rubidiumsilikomo- lybdat Malachitgrün- und Fuchsin-Adsorp- tionsverbdg Färbung mit Methylenblau	siehe F	0,005 μg Si	Bs 106, H 120
	SiF ₆ ''		„ Rb	0 004 „ „	„ 107
			gr Flocken	—	Bs 108
			rote „ bl	—	Keisermann l c
Stickstoff	NH ₄	NH ₃ (NH ₄) ₂ PtCl ₆ -Mg-Phosphat -Pd-Chlorid Niederschlag	alkalische Reaktion wie K ₂ PtCl ₆ siehe Mg Pd br Färbung	0 1 0 1 — — #	Emich ²⁹² B 30 ff Molisch ²⁹³ Emich ²⁹⁴
		-Silicowolframat Urotropin	Rhombendodek	—	Rosenthal l c s org T Seite 208
	NO ₂ '	Jodstarke	siehe J	0 25	Bs 171
	NO ₃ '	Cinchonaminsalz	Q R	—	171
		Ba(NO ₃) ₂	siehe Ba	—	171
		Nitronverbdg	keine Ndl	—	Vissel ²⁹⁵ Bs 170
Strontium	Sr	SrSO ₄	ähnlich BaSO ₄ , größere F	0 2	Bs 54 H 121
		SrCrO ₄	ge Pt Kugeln Ndl kurze hx Pr	0 5—0 1	55 Sch 115 Auerneith ²⁹⁷
		-Oxalate	tetr Pt Okt	0 8	Bs 50 Sch 110 H 122
		-Jodat	Ndl	0 1	Sch 110 Benedict ²⁹⁸
		-Carbonat	Kugeln Stb Ndl	0 4	H 123 Bs 57
		-Tartrat	wie Ca	0 4	Bs 57
		-Antimonyltartrat	wie Ba	—	W B 108
		-Rhodizonat	Tupfelreaktion	0 45	Fogel s Ba

^{291a} C 1916, I, 487 ²⁹² Fr 54 (1915) 498 ²⁹³ Mikrochemie d Pflanze (1921) 65

²⁹⁴ Praktikum III ²⁹⁵ C 1907 I 302 ²⁹⁷ B 37 (1904) 3882

²⁹⁸ Journ of Am Chem Soc 28 (1906) 1596 (zit nach Schoorl)

Element	Ion	Erkennungsform bzw. Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit - Nachw
Tantal		K - Fluorotantalat Na - Tantalat	dünne Pr wie Niobat	6 1,2	} Bs 144, 145
Tellur	TeO ₃ '' Te Cs ₂ TeCl ₆ TeJ ₄ ³ TeO ₃ Hg-Vbdg	dunkle Hautchen ge Okt dunkle Rauten, 6s Körner, Stb Tropfch (Sublimat), rh Taf	6 µg Te 0,3 " " 0,6 " " — —	} Bs 154, 217, H 124 Deniges, vgl Se	
Thallium	Tl	TlCl TlJ Tl ₂ PtCl ₆ Tl ₂ MoO ₄ -Chromat -Oxalat	siehe Cl " J " Pt " Mo ge Ndl Taf v rh Umriß		0,16 0,03 0,008 — — —
Thor	Th	-Sulfat -Oxalat -Tl - Carbonat -Na - Sulfat -Tl - Sulfat -K - Sulfat	erst dünne Ndl, dann dicke Pr m Pu, q Taf kleine Rauten " Pr Rhomben u Py 6s Taf, ru Scheibch	30 0,1 0,05 — — —	Bs 115, H 127 " 116, H 127 " 115 H 129 W B 170 " " 170
Titan	<div>TiO₃'' TiF₄''</div>	K - Fluorotitanat Rb Farbg m K ₄ FeCy ₆ Ti - Na - Phosphat Na - Fluorotitanat Curcumareaktion Chromotrops Reakt	R, 8-Ecke, 6-Ecke ähnlich d K, kleiner ge-br Farbung rhb-ähnliche oder 6s Taf h ₂ Pr br Fbg or "	6 1 — — — 0,2 0,1	
Uran	UO ₃	-Na - Acetat -Tl - Carbonat -Acetat -Oxalat -Ferrocyanid -Alizarinlack	siehe Na kl Rauten rh Pr ge q Lamellen rote Farbung (Tu) bl "	0,6 µgU 0,1 " " — — 7,2 " " 5,2 " "	Bs 151, H 132 " 150 H 132 H 133 Feigl ²⁹⁹ " " "
Vanadin	VdO ₃ '	NH ₄ VdO ₃ Ag ₄ Vd ₂ O ₇ Thallo-Chlorovanadat K - Divanadat Thallovandadat	kl Linsen ge bis or kl Pr, St ge h ₂ Rosetten ge rhomboidale, 6s u 8s Taf dem vorg ähnlich	0,3 µgVd 0,07 " " 0,07 " " — —	

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr µg	Lit - Nachw
Wasserst	H	Lackmus (a Seiden- faser)	Rotfärbung	0,00003	siehe OH'
Wismut	Bi	-K-Oxalat Rb-Chlorobismutit	ähnlich m $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dünne Rauten und Sechsecke	0,3—0,01 0,13—0,1	Bs 97, Sch 65 „ 96, „ 66
		-K-Sulfat -Oxychlorid u -jodid	siehe K weißer, bez br Ndschl	0,3—0,1 0,4	„ 98, „ 68 „ 107 ³⁰⁰
Wismut		Reaktion m Thio- carbamid und Thallionitrat	ge Ndl	—	„ 98
		bas u neutr Nitrat Arsenat Pyrogallolverbdg Cinchonin-J-Verbdg	or Krystalle or Fbg (Tu)	— 71 0,14	H 138 H 138 Feigl ³⁰¹ „ 299
Wismut		-K-Thiosulfat Leuchtreaktion Urotropinverbdg	siehe K Okt	0,0001 —	Donau ³⁰² Deniges ³⁰³
Wolfram	WO ₃	WO ₃ Ammoniumphosphor- wolframat Ti ₂ WO ₄ Ammonwolframat, Barium-, Calcium-	ge Ndschl wie -molybd aber ungelärbt wie -molybdit	1,6 µg Wo 0,12 „ „ 0,008 „ „ 100	Bs 148 „ 149 „ 149 H 142 ff, „ Liempt ³⁰³
Yttrium	Y	Oxalat Sulfat Carbonat	Spieße u Buschel Ta kl Py	0,03 5 — —	Bs 122, H 149 H 148 W B 173
Zink	Zn	-Na-Carbonat	m Tetraeder, ru Körner	0,01	Bs 70 Sch 104
		-Oxalat	kl Pr, Taf ru Körner	0,1	71 „ 107 H 151
Zink		-Mercurirhodanid	gegabelte gehederte Formen	0,1	Bs 69 Sch 107
		-Ferricyanid -Thallophthalat -Ammonphosphat (arsenat) -Chromat	kl q Taf rhomboidale, 6 s Taf wie Mg kl h Taf, Kugeln	0,05 — — —	71 72, Sch 107 72 „ 72, H 153

²⁹⁹ Mch I (1923) 4

³⁰² M 34 (1913) 949

³⁰³ C 1922, IV, 783

³⁰⁰ II Auflage

³⁰³ C 1919, IV, 894

³⁰¹ Mch II (1924) 187

Über Bi-Nachw s a C 1926, I, 1864

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagenz	Kurze Charakteristik	Empt G ₁ μg	Lit - Nachw
Zink	Zn (Forts.)	Reaktion m Nitro- prussid - Na Rinnmanns Grün Pyridinverbdg Elektrolytisch	lachsfaib Wu gr Färbung	0,01	Sch 107, Bradley ³⁰⁴
				— 0,05 0,16	siehe Cd Neumann ³⁰⁵
Zinn	Sn	Au - Purpur Hg ₂ Cl ₂ K ₂ SnCl ₄ -Oxalat	rote Färbung siehe Hg rh Kryst schmale X, gefied Taf St Sargdeckel zerfaserte Lamellen	0,07, 0,003 0,07 — 0,1	Bs 100 " 89 (II Auflage) Streng ³⁰⁶ Streng l c, H 155
		-Arsenat -Sulfur Tu m P - Mo - Saurc	bl Färbung bl Färbung	— 0,1 10	H 155 Emich l c Feigl ³⁰⁷
	Sn	Cs ₂ (Rh ₂)SnCl ₆	siehe Cs	0,45—0,01	Bs 99, vgl Sch 53 H 156
Zirkon	Zr	-K - Oxalat ZrO ₂ K ₂ ZrF ₆ Rb - Verbdg (Rb ₃ ZrF ₇) Na - Zirkonat, K - -Oxychlorid Curcumareaktion Pikrat α-Nitroso β-Naphthol- Verbdg	ähnlich Sr - Oxalat h ₂ Lamellen	0,06 —	Bs 111 Rosenbusch- Wulff ³⁰⁸
			r Pr Okt, sechs Tafeln kl h ₂ Taf flache Pr	5 0,5	Bs 114 " 113 H 156
			Braunfärbung ge Ndl gc gr Färbung	— 0,5 0,2 0,5	H 158, Ruc ³⁰⁹ Steidl l c " " Bellucci u Savona ^{309 a}

Beschreibung einzelner Reaktionen, Auffindung, Trennung und Bestimmung der Ionen.

§ 40. Allgemeines; Nachweis des Wassers.

Wie beim gewöhnlichen analytischen Gang genügt auch in der mikrochemischen Analyse oft eine einzige Reaktion oder eine kleine Anzahl von Reaktionen zur sicheren Identifizierung des aufzusuchenden Stoffes. Da wir vor allem die genaue Bekanntheit mit einigen ausgewählten, einfachen Reaktionen anstreben, sollen im folgenden von den in den Tabellen zusammengestellten Reaktionen

³⁰⁴ C 1906, II, 1873

³⁰⁵ Z f Elektrochemie 13 (1907), 751, zit nach Rudisile 5, 685

³⁰⁶ B 22 (1889) Ref 34 ³⁰⁷ Mch I (1923) 4 ³⁰⁸ S 448

³⁰⁹ Z anorg Ch 46 (1905) 456 ^{309 a} C 1924, I, 2531

nur einige wenige eingehender beschrieben werden. Bei den Kationen wird dabei aus schon angeführten Gründen die Anordnung und wesentlich auch der Gang befolgt werden, deren sich N. Schoorl in den oben zitierten Abhandlungen bedient hat. Wir wählen also die folgende bekannte Gruppeneinteilung und bemerken noch ausdrücklich, daß nur auf die wichtigsten Anionen und Kationen Rücksicht genommen wird.

A. Kationen.

1 Ag, Hg, Pb	5 Fe', Al, Cr
2 As, Sb, Sn	6 Mn, Zn
3 Pb, Bi, Cu, Cd, Hg	7 Ca, Sr', Ba
4 Ni, Co	8 Mg, K, Na, NH ₄

B. Anionen

1 SO ₄ '', PO ₄ ''', BoO ₃ ''', F', CO ₃ '', SiO ₃ ''
2 Cl', Br', J', S''
3 NO ₃ ', NO ₂ ', ClO ₃ '

Die quantitativen Methoden sind bei dem betreffenden Ion untergebracht. Da es noch vielfach an deren systematischer Prüfung fehlt, ist auf diesem Gebiet reichlich dankbare Arbeit zu leisten. #

Das Wasser steht als kaum dissoziierter Stoff außerhalb obiger Einteilung. Wir wollen es zuerst behandeln. Anhangsweise wird der freie Sauerstoff berührt.

1. In der Regel bedient sich der Mikrochemiker des gebräuchlichen Verfahrens, d. h. er erhitzt den zu prüfenden Stoff im einseitig geschlossenen Röhrchen auf eine passende Temperatur und beobachtet, ob ein Beschlag entsteht, der natürlich noch weiter geprüft werden soll, z. B. mit Lackmus usw. Handelt es sich um besonders kleine Wassermengen, so kann man nach dem Vorschlag von Behrens³¹⁰ ein in der Mitte ausgezogenes Röhrchen verwenden, in den einen weiten Teil wird — auf einem Stückchen Glimmer — die Substanz eingeschoben, hernach wird dieser Teil so zugeschmolzen, daß sie sich in einem kleinen Kolbchen befindet, dessen Hals der capillare Teil des Röhrchens darstellt. Erhitzt man dieses Kolbchen, so ist das Wasser leicht in die Verjüngung zu treiben und man wird ohne weiteres $\frac{1}{2}$ mg als Kondensat wahrnehmen. Vom kondensierten Wasser kann zur Kontrolle der Schmelzpunkt bestimmt werden.³¹¹ Ist die Wassermenge erheblich kleiner, so kann man sie mitunter noch sichtbar machen, wenn man mittels eines Drahtes eine Spur Malachitgrün, Methylenblau oder Permanganat in den capillaren Teil einführt.

³¹⁰ Behrens-Kley, M. A. 192

³¹¹ Praktikum S. 79

2. Nachweis von Feuchtigkeitsspuren nach W. Biltz³¹² Die Methode beruht darauf, daß Kalumbleijodid in Berührung mit Wasser zum Teil unter Abscheidung von Bleijodid zerfällt. Da das erstere Salz farblos ist, offenbart sich der Zerfall durch den Farbenumschlag in gelb.

Eine filtrierte, warme Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 cm³ Wasser wird mit einer warmen Lösung von 15 g Jodkalium in 15 cm³ Wasser vermischt. Beim Erkalten verschwindet der zuerst ausfallende gelbe Niederschlag und die Masse geseht zu einem Brei weißer Nadelchen. Das scharf abgesaugte Präparat wird in 15–20 cm³ Aceton zu einer gelben Flüssigkeit gelöst und die Lösung filtriert. Man kann das Reagens entweder als solches verwenden oder mit doppeltem Volumen Äther fallen. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Beim Aufbewahren färbt sich das Salz schwach gelb. Es kann in Substanz verwendet werden oder in Form von Reagenspapier.

Im letzteren Fall adjustiert man einen Erlenmeyer-Kolben mit einem Kork, in welchem zwei Tropftrichter, ferner eine Zu- und Ableitungsrohre für Luft eingesetzt sind. In den Kolben kommt getrocknetes Filterpapier, in den einen Trichter eine 20%ige Lösung von Kalumbleijodid in Aceton, in den zweiten die auf Wasserspuren zu prüfende Flüssigkeit. Man läßt die Lösung auf das Papier tropfen und leitet hierauf einen mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Luftstrom hindurch bis das Aceton vertrieben ist. Schließlich läßt man die zu prüfende Flüssigkeit aus dem zweiten Tropftrichter eintreten. Die Anwendung des festen Salzes geschieht in ähnlicher Weise, ist aber vielleicht nicht so exakt. Der Übergang in gelb ist an kleinen Teilchen im auffallenden Licht unter dem Mikroskop gut wahrnehmbar.³¹³

3. Über die Prüfung auf freien Sauerstoff vgl. die Literatur.³¹⁵

I. Kationen.

§ 41. Die Silbergruppe: Blei, Quecksilber, Silber.

Blei

I. Qualitatives. 1. Von den zahlreichen Reaktionen des Bleis soll vor allem der Nachweis als Kaliumkupferbleinitrit $K_2PbCu(NO_2)_6$ besprochen werden. Die Abscheidung dieses von H. Behrens zuerst angewandten, von van Lessen analysierten³¹⁶ Tripelsalzes wird durch eine lokal ziemlich hohe Konzentration des Kupfers begünstigt. Das Salz ist zwar in Wasser nicht gerade schwerlöslich, wohl aber ist seine Löslichkeit in dem gleich zu erwähnenden Reagens eine geringe. Schoorl gibt etwa folgende Vorschrift. Die auf Blei zu untersuchende, neutrale oder saure Lösung wird mit einer passenden Quantität (s. u.) Kupferacetat

³¹² B 40 (1907) 2182

³¹³ Über weitere Methoden vgl. C. Mann, Fr 21 (1882) 271, Emich, M 22 (1901) 670, E. R. Weaver, Fr 58 (1919) 292, Thoms und Nettesheim, C 1920, III, 237 und namentlich H. Meyer, O. A. S. 113. — Über quantitative H₂O-Bestimmung s. Almström C 1919, IV, 810.

³¹⁵ H. Schmalfuß B 56 (1923) 1855, H. Schmalfuß und H. Werner, J. pr. (2) III (1925) 62, G. Heyne, C 1925, II, 2008, Sheaff, C 1922, IV, 302, C. Risch, C 1925, II, 2223.

³¹⁶ C 1891, II, 148

versetzt, bzw als feste Probe mit der Losung befeuchtet und auf einer möglichst kleinen Fläche des Objekttragers bei mäßiger Temperatur bis zur Trockene eingedunstet. Man laßt den Rückstand abkühlen und benutzt diese Zeit, um eine Mischung von gleichen Volumteilen Wasser, Eisessig und konzentrierter Ammonacetatlosung zu bereiten. Von dieser Mischung wird ein kleiner Tropfen mit einem gleich großen Tropfen gesättigter Kaliumnitritlosung gemischt³¹⁷. Mit diesem Reagens befeuchtet man den erwähnten Rückstand, wobei darauf zu achten ist, daß der Objektträger nicht gekratzt werde, damit keine zu kleinen Krystalle entstehen. Die Reaktion gelingt auch mit Bleisulfat, das bekanntlich in Ammonacetat löslich ist.

Das Tripelnitrit bildet dunkelbraune bis schwarze, würfelförmige Krystalle, deren Größe 10–25 μ betragen kann³¹⁸. Sie werden durch Ammoniak entfärbt. Nach Behrens kann man die Empfindlichkeit dieser Reaktion durch Zusatz von Caesiumchlorid steigern, da dann das weit schwerer lösliche, allerdings auch kleiner krystallisierende Caesiumtripelsalz ausfällt. Es ist hierbei aber (wie Schoorl bemerkt und der Verf bestätigen muß) große Vorsicht erforderlich, da unter den angegebenen Bedingungen auch bei Abwesenheit von Blei leicht Krystallfällungen entstehen, die mit dem Tripelsalz verwechselt werden können — Caesiumchlorid gibt eben außerordentlich viele Doppelsalze³¹⁹.

Die Reaktion wird durch die Gegenwart anderer Stoffe im allgemeinen nicht gestört. Neben der 100fachen Quantität Quecksilberchlorid konnte Schoorl 0,1 μ g Chlorblei noch nachweisen, neben der 300fachen nicht mehr.

Weitere Grenzwerte verhältnisse liegen zwischen Cu : Pb = 1 : 1000 bis 300 : 1 für den Bleinachweis ist das Verhältnis Cu : Pb = 10 : 1 am günstigsten, danach ist der Zusatz von Kupfersalz annähernd zu bemessen. Bei sehr kleinen Mengen ist ein entsprechend kleiner Tropfen des Reagens zu nehmen, wobei wegen der Adhäsionsverhältnisse an Stelle einer Platinnadel eine feine Glasspitze zweckmäßig sein kann. Auch wird man die Probe beiseite legen und die definitive Entscheidung erst nach einer Viertelstunde treffen.

2. Um das Bleisulfid zum Nachweis zu verwenden, kann man in verschiedener Weise verfahren. Zuerst soll auf das Arbeiten mit dem „Sulfidfaden“ verwiesen werden (S. 60). Soll Schwefelwasserstoffgas benutzt werden, so ist nach S. 41 zu verfahren. Auf die Wichtigkeit richtiger Dosierung sei besonders aufmerksam gemacht.

3. Charakteristisch ist auch das Bleichromat: man erhält es aus neutralen oder essigsauren Lösungen als feinen gelben Staub bei Gegenwart von Salpetersäure entstehen stark lichtbrechende Stäbchen und Rauten. Wird der Niederschlag nach Entfernung der Mutterlauge mittels Filtrier-

³¹⁷ Beiläufig dieselbe Losung wird erhalten, indem man einen Tropfen 30%ige Essigsäure erst mit Ammonacetat und dann mit Kaliumnitrit sättigt.

³¹⁸ Behrens-Kley, M. A. 67.

³¹⁹ Vgl. die Tabellen S. 127 unter Caesium.

papier) in möglichst wenig Kalilauge gelöst und ein Kornchen Ammoncarbonat hinzugefügt, so erhält man kurze, gefranste Stäbchen und Sterne des basischen Chromats von ziegel- bis orangeroter Farbe, sie sind zwar recht klein aber an Farbe und Gestalt sehr charakteristisch³²⁰ Der Versuch ist mit nicht zu kleinen Mengen auszuführen

4 Zu den mikrochemisch verwertbaren Salzen gehören noch Chlorblei, Jodblei und Bleisulfat³²¹ Die ersteren bilden tafelförmige bzw prismatische Krystalle, die man aus heißem Wasser umkrystallisieren kann, dem eine Spur Essigsäure zugesetzt wird Die Rhomboide des Chlorids haben einen spitzen Winkel von 59° , die Prismen zeigen gerade Auslöschung und Additionsfarben in der Längsrichtung³²² Das Jodid bildet meist sechseckige citronengelbe Tafeln, die wegen ihrer geringen Dicke oft die Farben dünner Blättchen aufweisen Bei Beurteilung der Farbe ist auffallendes Licht zweckmäßig Ein Überschuß von Kaliumjodid ist bei der Fällung zu vermeiden, da sich sonst das farblose, lösliche Doppelsalz bilden kann Bleijodid wird besonders von Hemmes³²³ empfohlen Bleisulfat läßt sich in verschiedener Weise, z B aus konzentrierter Schwefelsäure umkrystallisieren, die Krystalle sind vorzugsweise kleine Rauten³²⁴ Hubsche Krystalle erhält man aus Salzsäure oder Salpetersäure Man bringt einen Tropfen auf die Probe, bedeckt mit einem kleinen Uhrglas, erwärmt, läßt abkühlen und entfernt dasselbe³²⁵ Von Bariumsulfat, dem es teilweise in den Löslichkeitsverhältnissen ähnlich ist, unterscheidet es u a das Verhalten zu Laugen und Ammonacetat Über die Erkennung von Vitriolbleierz vergleiche J Lembergs Untersuchungen³²⁶

II. Quantitatives. 1 Bei Rückstandsbestimmungen wird in der Regel Bleisulfat als Wagungsform in Frage kommen, man berücksichtige die von Pregl³²⁷ empfohlenen Vorsichtsmaßregeln 2 Die Fällung als Bleisulfat³²⁸ geschieht nach dem üblichen Verfahren 3 Vielfach sind zur Bestimmung von Bleispuen colorimetrische Methoden vorgeschlagen worden³²⁹ 4 Für Trennungen, zumal von Kupfer, hat Dennstedt³³⁰ wertvolle Winke gegeben, aus denen hervorgehoben sei, daß man bei der Elektrolyse gemischter Lösungen Blei anodisch als Superoxyd abscheiden kann #

Quecksilber

I. Qualitatives. 1 Zur Erkennung der Merkurverbindungen wird die Bildung von weißem Kalomel Hg_2Cl_2 — aus stark verdünnten Lösungen vorübergehend feine Nadeln (Haus-

³²⁰ Behrens-Kley, 88, 93

³²¹ Behrens-Kley, 94

³²² Genaue krystallogr Angaben Groth, Chem Krystallogr I, 219

³²³ Hemmes Glasanalyse, zit S 45 Vgl auch Deniges, Bull soc pharm Bordeaux 1919, Heft 3

³²⁴ Haushofer 26

³²⁵ Behrens, Mikrochem Technik, 20, Haushofer 27, Bourgeois, Groth, Chem Krystallogr II, 391, daselbst auch genaue krystallogr Angaben

³²⁶ C 1901, I, 278

³²⁷ Pregl, O A 163 — Über Bleibestimmungen s noch Denis und Minot C 1920, III, 680, Strebingcr, Osterr Ch-Z 21 (1918) 76

³²⁸ J Donau, M 32 (1911) 1115

³²⁹ Vgl etwa Bd 3 von Rudisule

³³⁰ B 44 (1911) 5 Über Pb-Spuen s a Bernhardt, Fr 67 (1925) 97

hofer) — benutzt Ammoniak schwarz den Niederschlag, was bei auffallendem Licht zu beobachten ist. Kleine Flüssigkeitsmengen kann man an einem Baumwollfadenende eindunsten lassen und hierauf mit Ammoniak rauchern.

2. Größere Quecksilbermengen werden am sichersten ins Metall übergeführt. Liegt ein Sublimat von Chlorur vor (der gewöhnliche Fall), so kocht man mit Soda und wäscht das Oxydul durch Abspülen des Objekttragers gut aus. Nach sehr vorsichtigem Trocknen wird gegen einen kalten Objektträger sublimiert und hierauf mit einem Platindraht zusammengestrichen, die Quecksilberkugeln zeigen im auffallenden Licht unter dem Mikroskop schöne Reflexbilder. Empfindlichkeitsgrenze etwa $10 \mu\text{g}$ Quecksilber.³³¹

3. Sehr einfach, empfindlich und charakteristisch ist folgende Überführung in metallisches Quecksilber. Die Mercurio- (Nitrat-) Lösung, die $0,5 \mu\text{g}$ Quecksilber enthalten mag, wird in ein Capillarrohrchen eintreten gelassen und mit einem Stückchen blanken Kupferdraht versetzt, der z. B. $0,1 \text{ mm}$ dick und $1\text{—}3 \text{ mm}$ lang ist. Dann wird beiderseits zugeschmolzen, Drahtchen und Lösung werden in das eine Ende geschleudert und nun einige Minuten im siedenden Wasserbad (Proberöhre) erhitzt. Nach dem Öffnen wird der Draht mittels Filterpapier abgetrocknet und mit der Pinzette in ein trockenes, etwa $\frac{1}{4} \text{ mm}$ weites Röhrchen gebracht, das man am Ende zugeschmolzen hat. Um das Quecksilber abzudestillieren, wird das Glas an dem Ende, wo der Draht liegt, in der Mikroflamme zusammenfallen lassen, bis der Draht ganz von Glasmasse umgeben ist. Die abdestillierten Tropfen sind schon unter der Lupe zu sehen. Bei sehr kleinen Mengen geschieht die Aufsuchung der Quecksilbertropfen in der in Cedernöl oder Wasser eingebetteten Capillare bei dunklem Hintergrund und gutem, seitlichem Licht. Eine Verwechslung mit Luftblasen wird dem Geübten nicht vorkommen, man beachte z. B., daß bei Kondensorbeleuchtung die Luftblasen einen hellen Kern haben, der beim Öffnen und Schließen der Irisblende groß und klein wird — eine Erscheinung, die natürlich beim Quecksilbertropfen fehlt. Auch die unmittelbare Betrachtung der Capillare unter dem binokularen Mikroskop ist zu empfehlen.

Der Versuch gelingt mit $0,2 \mu\text{g}$ Quecksilber, das als Mercuronitrat angewendet wird, auch z. B. dann, wenn die 100fache Menge Silbernitrat zugegen ist. Vorteilhaft ist Zusatz von Oxalsäure.³³¹

4. Quecksilbertropfen werden ins Jodid übergeführt: man drückt ein Körnchen Jod auf ein Deckglas und legt dieses auf den Beschlag, in kurzer Zeit erscheinen die nachahmenden Gestalten Würmer, Kugeln usw.) des roten (mitunter auch vorübergehend des gelben) Jodids.³³² In etwas größerem Maßstab ausgeführt ist der Versuch besonders unter dem binokularen Mikroskop hübsch.

³³¹ Schoorls B. 24

³³² Strzykowski, Ch. Z. 36 (1912) 1237, C. 1905, I. 213

5 Um eine für die folgende Reaktion geeignete Probe zu erhalten, dampft man die zu prüfende Substanz mit wenig Salpetersäure bis fast zur Trockne ab. Nach völligem Erkalten kann die Überführung in Mercurikobaltrhodanid³³³ HgCo(CNS)_4 stattfinden, indem man den Rückstand (unter der Lupe) mit einer sehr kleinen Menge einer Lösung von Kobaltacetat und Rhodanammon befeuchtet³³⁴. Es entstehen die blauen Krystalle, welche man beim Kobalt beschrieben findet. Da das Doppelsalz mitunter übersättigte Lösungen bildet, prüft man den dunkelblauen Tropfen jedesmal noch weiter durch Berührung seines Randes mit einer „infizierten“ Platinnadel, d. h. man führt die Reaktion in einem Tropfen daneben aus, senkt die Nadel ein und wischt sie evtl. teilweise mittels Filterpapier ab³³⁵. — Das früher erwähnte Reagens, die Kobaltrhodanammonmischung, krystallisiert bei längerem Stehen in langstrahligen, hellblauen Aggregaten, die mit der Quecksilberverbindung nicht verwechselt werden können.

6 Mercurisalzungen geben bekanntlich eine schöne Reaktion mit Jodkalium, welche zwar nicht sehr empfindlich, aber doch recht charakteristisch ist und sich deshalb beim Vorhandensein größerer Substanzmengen sehr empfiehlt. Die Fällung ist zuerst gelb, dann rot und der Übergang ist unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht gut wahrzunehmen. Ist versehentlich ein Überschuß von Jodkalium angewendet worden, so fugt man ein Kornchen Kupfervitriol zu. Auch Kalumbichromat und Schwefelsäure, welche man nach und nach zusetzt³³⁶, bewirken Ausscheidung des Jodids aus der Kaliumquecksilberjodidlösung.

II. Quantitatives. 1 Die gewöhnliche Wageform ist das schwarze Quecksilbersulfid, das bei 100° getrocknet wurde. Am einfachsten sammelt man den Niederschlag mittels des Filterstabchens, Beleganalysen hat H. Hausler gebracht³³⁷. Ältere Versuche liegen von J. Donau^{328, 338} und E. Gartner³³⁹ vor. Über zu beobachtende Vorsichtsmaßnahmen vgl. die gebräuchlichen Lehrbücher der quantitativen Analyse³³⁹.

2 Über die Methode von Raaschou vgl. S. 20³⁴⁰.

³³³ Entdeckt von P. T. Cleve (J. pr. 91 [1864], 227) von H. Behrens in die mikrochem. Analyse eingeführt.

³³⁴ Mercurosalz wird nach dem Abdampfen mit Brom gerauchert, Bottger 226.

³³⁵ Es darf hier erwähnt werden, daß Impfversuche zwar nicht bei dieser Reaktion, aber doch mitunter von bemerkenswerten Verzögerungserscheinungen begleitet sind. Vgl. Behrens, Mikrochem. Technik S. 24, 25 u. 32. Auch sind bei Impfversuchen Täuschungen möglich. Sommerfeldt, Z. anorg. Chem. 69 (1911) 51. Über Versagen der Keimwirkung vgl. auch Cohen u. Moesveld, Z. physik. Chem. 94 (1920) 482.

³³⁶ Behrens, Mikrochem. Technik S. 22. — Über den Nachweis von Hg-Spuren s. a. Booth und Schreiber, C. 1926, I, 987.

³³⁷ Fr. 64 (1924) 361. ³³⁸ M. 34 (1913) 553. ³³⁹ M. 41 (1920) 477.

^{339a} Nach neuesten Erfahrungen (unveröffentl. Vers. v. Ing. E. Mika) soll das HgS möglichst vor Luftzutritt geschützt werden. Vgl. Gmelin-Kraut-Friedheim, V. 2, 580.

³⁴⁰ Vgl. auch Lomholt und Christiansen, Biochem. Z. 81 (1917) 356.

3 Zahlreich sind die Vorschläge über Bestimmung von kleinen Quecksilbermengen in tierischen Flüssigkeiten, zumal Harn, wir verweisen wieder auf das Handbuch von Rudisule³⁴¹ und skizzieren die Methode von Janecke³⁴²

Ein Viertelliter Harn wird mit 2 g KClO_3 und 10 cm³ konz. HCl erhitzt, bis die Lösung schwach gelb ist, dann bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Einbringen eines 50 cm langen ausgeglühten mit HNO_3 von O_2 befreiten, zu einer steilen Spirale aufgewickelten Cu-Drahts der von der Flüssigkeit ganz bedeckt ist. Erwärmen, bis Flüssigkeit schwach grünlich, jedoch nicht zulange, da sonst Bildung eines Niederschlags erfolgt. Abspulen der Spirale mit heißem Wasser, Trocknen an der Luft, Einbringen in ein Reagenrohr das oberhalb der Spirale zu einer Capillare von 1–2 mm \varnothing ausgezogen wird. Am Boden des Reagenrohrs wird ein Glasstab (als Handhabe) angeschmolzen und nun vor dem Gebläse so erhitzt daß das Rohr zusammenfällt und das Hg in die Capillare getrieben wird. Letztere wird nun abgezogen und (noch heiß) in ein Reagenrohr gebracht in dem sich 5 cm³ einer verdünnten Salpeterschwefelsäure befinden. Die 25 cm³ HNO_3 (1,32) und 25 cm³ H_2SO_4 (1,1) auf 1 Liter enthält. Die notigfalls noch mit dem Glasstab zerdrückte Capillare wird 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wodurch alles Hg in Lösung geht. Flüssigkeit in ein 10–15 cm³ fassendes Wageglaschen spülen, wobei die Lösung mittels 5%iger $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung auf etwa 10 cm³ zu bringen ist. In dem Wageglaschen erfolgt Elektrolyse. Kathode ein Golddraht von 18–20 cm Länge und 0,1 mm \varnothing . Anode ein Platindraht. Stromquelle 2 Akkumulatoren. Die Gewichtszunahme der Kathode ist mittels der Mikrowage³⁴³ festzustellen. Janecke empfiehlt den Golddraht durch Erhitzen vom Quecksilber zu befreien und dieses wie oben angegeben ins Jodid überzuführen. — Der Nachweis gelingt wenn 2 Liter Harn 10 μg Hg enthalten.

Silber

I Qualitatives. 1 Chlorsilber AgCl ist durch das Verhalten, welches auch in der Makroanalyse Anwendung findet d. h. durch die Löslichkeitsverhältnisse (NH_3 , HNO_3) gut gekennzeichnet. Die ammoniakalische Lösung setzt beim Verdunsten kleine tessellare Krystalle³⁴⁴ ab, deren Bildung aber durch die Gegenwart von Blei- oder Quecksilber- (Oxid-) Salzen sehr beeinträchtigt wird³⁴⁵. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Rohrzucker und einer Spur

³⁴¹ Bd. 2. Vgl. namentlich A. Stock und R. Heller 7. angew. Chemie 39 (1926) Nr. 15.

³⁴² Fr. 43 (1904) 547.

³⁴³ Janecke arbeitete mit der Nernstwaage, ebenso Lomholt und Christiansen C. 1917 II 194.

³⁴⁴ Haushofer 117. O. Lehmann Mol-Physik I 51. Um halbwegs größere Krystalle von Chlorsilber zu erhalten darf man wie in ähnlichen Fällen öfters das Ammoniak nicht freiverdunsten lassen. Die Probe wird vielmehr mit einem Uhrglaschen od. dgl. lose bedeckt. Sollen die Krystalle von der Mutterlauge getrennt werden, so bringt man den Objektträger in geneigte Lage und zieht den Abflußkanal zuerst nach aufwärts. Hierauf wird erst in dieser Lage später unter allmählichem entgegengesetztem Neigen abgesaugt. (Behrens Mikrochem. Technik S. 20.)

³⁴⁵ Namentlich gibt Quecksilberchlorid mit überschüssigem konz. Ammoniak eine Krystallfällung, die bei flüchtigem Betrachten an Chlorsilber erinnert.

Lauge, so erhält man beim Erhitzen in der zugeschmolzenen Capillare Silberabscheidung, meist in Spiegelform

2 Silberbichromat $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhält man aus mit Salpetersäure angesauerten Lösungen durch Einlegen eines Kornchens Kalumbichromat in Form prachtiger, orange- bis blutroter Krystalle³⁴⁶ Es sind Rechtecke, Rauten und Spieße, die bis zu 2 mm groß werden können Der spitze Winkel der Rauten wird verschieden gefunden 43° (Behrens), 72°, ferner 58—59° (Haushofer), schwach dichroitisch (Schoorl)³⁴⁷ Bei kleinen Silbermengen (< 50 µg) empfiehlt sich Essigsäure statt Salpetersäure³⁴⁸

Um Chlorsilber ins Chromat zu verwandeln, wird es gewaschen, am Objektträger angeschmolzen und mittels Zink und Salzsäure reduziert Man wäscht neuerdings, erst mit Säure, dann mit Wasser, lost in Salpetersäure, schleppt evtl vom Nichtgelosten ab, dampft ein, lost in etwa 5%iger Salpetersäure, fugt Bichromat zu und läßt nötigenfalls eindunsten³⁴⁹

II. Quantitatives. 1 Bestimmung als Chlorsilber³⁵⁰ Die Substanz wird in einem mit dem Filterstabchen austarierten Mikrobeker eingewogen und auf dem Wasserbad mit etwa 1 cm³ Wasser und 2 Tropfen verdünnter HNO_3 (1:4) erwärmt Sobald die Auflösung erfolgt ist, wird mit 25%iger HCl das Silber ausgefällt Man läßt nun 15—30 Minuten auf dem Wasserbad und ebensolange in der Kälte stehen, filtriert durchs Filtrierstabchen und wäscht viermal mit kaltem Wasser Der Niederschlag wird bei 140°C getrocknet Im Filtrat können natürlich andere Metalle, z B Kupfer, bestimmt werden 2 Elektrolytisch, vgl § 31³⁵¹ 3 Nephelometrisch, vgl S 110 4 Mikrometrisch, vgl S 20 und Curtis³⁵²

³⁴⁶ Der Versuch eignet sich sehr zur Projektion Man macht z B einen Vaseline ring auf dem Objektträger, bringt einen großen Tropfen Lösung hinein, der zu gleichen Teilen aus 2%igem Silbernitrat und 10%iger Salpetersäure gemischt wurde, und legt ein Deckglas auf, an welchem (mittels einer Spur Vaseline) ein etwa 1 mg schweres Bichromatstückchen hängt Da der Objektträger horizontal bleiben muß, ist Bildumkehrungsprisma oder Tubusspiegel erforderlich Vergr etwa 400fach, d h z B Objektiv A (3) und Okular I von Zeiss (Reichert) bei 2 m Schirmabstand Wenn möglich Aluminiumschirm

³⁴⁷ Nachweis echter Versilberung Man bringt auf die zu prüfende Metallfläche einen Tropfen einer Mischung von gesättigter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und verdünnter (1:3) Salpetersäure, welche Mischung einen roten Fleck erzeugt Weber, C 1860, 320 Prüfung evtl u M bei schwacher Vergrößerung — Über Nachweis von Silbereinschlüssen in Erzen s Silberstein und Wieß, C 1923, IV, 908

³⁴⁸ Bottger 221 — Das Silberchromat bildet leicht sog rhythmische Fällungen, wir haben dieses reizvolle Gebiet beiseite gelassen, da man im Gang der Mikroanalyse selten Gelegenheit hat, sich damit zu beschäftigen Vgl E Liesegang, Chem Reaktionen in Gallerten Steinkopf 1924

³⁴⁹ Schoorls B 30

³⁵⁰ Praktikum S 156, Strebing, Osterr Ch-Z 21 (1918) 71

³⁵¹ Siehe auch Neumann-Spallart, Mch II (1924) 157, E Reichel, VI 46 (1925) 355

³⁵² Z angew Ch 1 (1888) 417, Rudisule II, 340

- 5 Maßanalytisch nach Volhard³⁵³, Dutoit und Weisse³⁵⁴
 6 Colorimetrisch nach Whitby³⁵⁵

Qualitative Prüfung eines Gemisches von Chlorblei, Chlorsilber und Quecksilberchlorür nach N. Schoorl³⁵⁶.

I Nasser Weg

1 Der ausgewaschene Niederschlag (maximal etwa 10 mg) wird mit einem großen Tropfen Wasser (etwa 0,1 cm³) auf dem Objektträger aufgekocht und möglichst schnell abgeschleppt, die Lösung enthält Chlorblei, das entweder unmittelbar oder nach dem Einengen auskristallisiert und durch Form und chemisches Verhalten (Tripelnitritreaktion) identifiziert wird. Sind nur Spuren von Blei vorhanden, so wird mit verdünnter Salzsäure anstatt mit Wasser ausgekocht (das Salz), es ist aber zu beachten, daß bei Anwesenheit von Quecksilber von diesem hierbei ein Teil in Lösung geht (Luftsauerstoff). Als Grenzverhältnis wird $\text{Ag} : \text{Pb} = 100 : 1$ angegeben, für Quecksilber ist es ungünstiger.

2 Der Rückstand wird mit Ammoniak betupft, um Quecksilber aufzufinden, die Schwarz- bzw. Graufärbung ist noch beim Verhältnis $\text{Hg} : \text{Ag} = 1 : 100$ gut sichtbar. Man erwärmt schwach, um das Ammonium zu vertreiben, kocht mit Königswasser und dampft die Lösung vorsichtig (s. o.) zur Trockene ab. Schließlich wird das Quecksilberchlorid mit Wasser ausgezogen und die Kobalt-rhodanidreaktion angestellt. Der Rückstand wird selbstverständlich gewaschen, hierauf mit Ammoniak ausgezogen und zur Kristallisation des Chlorsilbers hingestellt. Die Scheidung soll noch beim Verhältnis $\text{Hg} : \text{Ag} = 100 : 1$ gelingen.³⁵⁷

II Trockener Weg (trakt Sublimation)

1 Man erhitzt zuerst in der Ecke des Objektträgers über dem Mikrobrenner, wobei sich Quecksilberchlorür verflüchtigt und bei Vorhandensein von 10 µg ein deutliches Sublimat erzeugt, wenn es maximal mit der tausendfachen Menge von einem der beiden anderen Chloride gemischt ist. Das zurückbleibende Gemenge soll nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden. Die Prüfung des Sublimats geschieht wie oben („Quecksilber 2“) angegeben.

³⁵³ F. Pilch M. 32 (1911) 29, E. Ebler B. 43 (1910) 2613.

³⁵⁴ Rudisult II, 345, C. 1911 II 1965.

³⁵⁵ Rudisult II 339, Z. anorg. Ch. 67 (1910) 62.

³⁵⁶ Über die Berücksichtigung der Mikroreaktionen im Gang der gewöhnlichen Trennungsarbeiten vergleiche auch das oft zitierte Bottgersche Werk, auf das in diesem Zusammenhang hier ein für allemal verwiesen sei.

³⁵⁷ Sollen Silber Spuren neben viel Hg. aufgesucht werden so ist zu beachten, daß erstere wegen Komplexbildung sich der Fällung entziehen, man wird im speziellen Fall zu entscheiden haben ob man das Mercurium etwa durch Erhitzen vertreiben wird od. dgl.

2 Den Rückstand dampft man mit Salzsäure ab, um basisches Chlorblei in das neutrale Salz zu verwandeln, bringt auf ein Stück Nickelblech, sublimiert das Chlorblei bei schwacher Rotglut ab und prüft durch Überführung in das Tripelnitrit

3 Der Rückstand, der außer Silber meist noch Blei enthalten wird, gibt beim Glühen in der Reduktionszone metallisches Silber, welches mit einer Nadel abgekratzt und in Salpetersäure gelöst wird, weitere Prüfung mit Bichromat Die Trennung gelingt nicht mehr beim Verhältnis $\text{Ag Pb} = 100 : 1$ Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Bleimengen, so sollen die Chloride durch wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Schwefelsäure (im Platintiegelchen von 1 cm^3 Inhalt) in die Sulfate übergeführt und diese mit heißem Wasser getrennt werden, welche Methode bis zum Verhältnis $\text{Ag Pb} = 1 : 2000$ entspricht³⁵⁸

§ 42. Die Gruppe der sauren Sulfide. Arsen, Antimon, Zinn.

Arsen

I. Qualitatives 1 Von den mikrochemischen Reaktionen des Arsens ist zunächst die Überführung in Ammoniummagnesiumarsenat $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wichtig Man erhält den Niederschlag z. B., wenn man eine ammoniakalische Lösung des Arsenations mit einem Kornchen Magnesiumacetat versetzt Saure Lösungen können auch mit dem Magnesiumsalz versetzt und hierauf mit Ammoniak geraucht werden Die Krystalle unterscheiden sich gestaltlich unter dem Mikroskop nicht vom Ammoniummagnesiumphosphat, das man beim Magnesium beschrieben findet Wird eine Kontrolle gewünscht, so wäscht man den Niederschlag mit Ammoniakwasser aus und fuhrt ihn durch Betupfen mit Silbernitratlösung in das braune Silbersalz über (Beobachtung bei auffallendem Licht) Das Phosphat wird bei dieser Behandlung gelb Bei dem Versuch ist der Niederschlag aus einer chlorfreien Lösung herzustellen, da das Chlor auf dem Objektträger nicht vollkommen aus dem Niederschlag ausgewaschen werden kann (Haushofer, Schoorl) Auch die Prüfung nach 3 (Bettendorff) ist sehr zu empfehlen

2 Schwefelarsen As_2S_3 ist durch Farbe, Löslichkeit in Ammoncarbonat und Schwerlöslichkeit in Salzsäure gut gekennzeichnet und darum ebenfalls zum Nachweis des Arsens geeignet, man kann sich bei dieser Reaktion des Sulfidfadens (siehe S. 60) bedienen

3 Die Bettendorffsche Probe, Reduktion der Arsenlösung mit einer Lösung von Zinnchlorur in konzentrierter Salzsäure (Verhältnis etwa $1 : 2$), kann in der zugeschmolzenen Capillare vorgenommen und die in schwarzbraunen Flockchen abgeschiedene

³⁵⁸ Über eine kombinierte Methode vgl. Schoorls B 39

Fällung mittels der Zentrifuge gesammelt werden. Mit $1\ \mu\text{g}$ Arsen erhält man eine kraftige Reaktion, die mit freiem Auge leicht erkennbar ist, die Grenze liegt bei etwa $0,02\ \mu\text{g}$ As. Bei solchen kleinen Mengen erhitzt man die Capillare zwei Minuten lang im Amylalkoholbad (Proberöhre)³⁵⁹. Man achte darauf, daß die Lösung tatsächlich reichlich freie Salzsäure enthält.

Über den Nachweis als Arsenspiegel nach Liebig-Marsh vgl. die analyt-chemischen Werke und Dennstedts Vortrag³⁶⁰, über den mikrochemisch-biologischen Nachweis und den Nachweis kleiner Mengen mittels des elektrischen Funkens Rudisule³⁶¹. Über Arsenspuren in Silicategesteinen s. O. Hackl^{361a}.

II. Quantitatives. 1 Bestimmung als Trisulfid^{325, 33, 32}

Die salzsäure Lösung der arsenigen Säure wird unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln mit Schwefelwasserstoff gefällt, dieser durch Kohlensäure vertrieben, der Niederschlag bei 100° getrocknet und danach gewogen. Sollte er beim Glühen einen Rückstand hinterlassen, so ist dieser in Abzug zu bringen. — Man kann sowohl mit dem Donaueschen Filterschälchen, wie mit dem Stabchen arbeiten. 2 Bestimmung als Magnesiumpyroarsenat nach H. Lieb³⁶³. 3 Maßanalytisch³⁵³ nach Pilch. Arsentrioxyd wird in einigen Tropfen Lauge gelöst, mit HCl neutralisiert, mit einigen Kubikzentimetern 5° iger, mit CO_2 gesättigter Natriumbicarbonatlösung versetzt und mit Jod titriert. Der durch die vorhandene Salzmenge verursachte Mehrverbrauch³⁶⁴ an Jodlösung wird durch einen blinden Versuch ermittelt und in Abzug gebracht. Pilch arbeitete mit n'_{100} -Losungen und benutzte Buretten, die in $1'_{100}\ \text{cm}^3$ geteilt waren. Bei Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßregeln³⁶⁵ erfordert der Umschlag $0,002\ \text{cm}^3$, als Indikator wurde nach Zulkowski bereiteter löslicher Stärke³⁶⁶ verwendet. Vgl. § 27. Ähnlich ist das Verfahren von A. Brühl³⁶⁷, der mit n'_{500} -Losungen arbeitet und eine Reihe von Vorsichts-

³⁵⁹ H. Scheucher M. 42 (1921) 411.

³⁶⁰ B. 44 (1911) 8, ferner Billeter u. Mariart. Helv. chim. acta VI (1923) 771, s. auch Lockemann Z. angew. Ch. 18 (1905) 416. Dasselbst 35 (1922) 357. Chamot, Chem. Microscopy 395.

³⁶¹ Bd. I S. 44. 45 oder Justus Ir. 46 (1907) 478 bzw. Drogen-dorff Ermittlung v. Giften (1876) 347. Donnay u. Lyauch Fr. 9 (1870) 105. Wolff, Fr. 27 (1888) 125. Vgl. auch Kolthoff Fr. 67 (1925) 30.

^{361a} C. 1922 II 303.

³⁶² Hausler Fr. 64 (1924) 361. Siehe auch Streibinger Osterr. Ch.-Z. 21 (1918) 71.

³⁶³ Pregl, O. M. 158 Mch. II (1924) 80. — Nach einer Privatmitteilung von H. racus Hanau werden Platintiegel bruchig, wenn sie oft zur Bestimmung von Pals $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ verwendet worden sind. Danach erscheint mir die wiederholte Anwendung von Platintiegeln zur Arsenbestimmungen bedenklich.

³⁶⁴ Friedheim u. Meyer, Z. anorg. Ch. 1 (1892) 407.

³⁶⁵ Treadwell, Quant. Analyse.

³⁶⁶ Ist Handelsartikel Bereitung B. 13 (1880) 1395.

³⁶⁷ Mch. I (1923) 54, Keilholz C. 1922 II 112. Engleson C. 1921, IV 682. Fuhner, C. 1918 II, 220.

maßregeln empfiehlt, bezüglich deren auf die Arbeit verwiesen sei
— 4 Elektrolytisch nach Mai und Huit u a ³⁶⁸

Antimon

I. Qualitatives. 1 Bei den Erkennungsformen des Antimons gibt Schoorl dem Caesiumjodostibit³⁶⁹ den Vorzug, um diese Verbindung zu erhalten, benutzt man eine Lösung, die nur so viel freie Salzsäure enthält, als zur Vermeidung der Oxychloridabscheidung erforderlich ist. Man bringt an zwei gegenüberliegende Stellen des Tropfens je ein Könnchen Caesiumchlorid und Jodkalium, wo die beiden Reagenzien einander durch Diffusion und Stromung erreichen, entstehen die Krystalle der Doppelverbindung regelmäßige Sechsecke und sechsstrahlige Sterne von orange- bis dunkelroter Farbe. Mitunter wird man vorher die farblosen Krystalle der entsprechenden Chlorverbindung wahrnehmen, die sich später in charakteristischer Weise in das rote Jodosalz umwandeln. Enthielt die Lösung fünfwertiges Antimon, so entsteht freies Jod, dessen Krystalle sich von jenen des Doppelsalzes durch dunklere Farbe und durch Löslichkeit in Jodkalium unterscheiden. Liegt ein Sublimat vor, von welchem man vermutet, daß es Antimonoxyd sei, so setzt man außer den genannten Reagenzien auch noch Salzsäure zu³⁷⁰.

Ist Zinn zugegen, so wird es vor dem Antimon gefällt, die tesserale Oktaeder des Caesiumchlorostannats (s u) können natürlich nicht mit der Antimonverbindung verwechselt werden. Die Reaktion gelingt noch bis zum Grenzwerthältnis $\text{Sb} : \text{Sn} = 1 : 100$ —

Wismut gibt eine ganz ähnliche Reaktion, zur Unterscheidung kann man die Krystalle gegebenenfalls nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Schwefelammon rauchern, wodurch (Betrachtung bei auffallendem Licht) die Antimonverbindung entweder in Lösung geht oder ihre Farbe nicht wesentlich verändert, während die des Wismutsalzes in dunkelbraun umschlägt³⁷¹.

2 Am Sulfidfaden wird Antimon analog dem Blei nachgewiesen.

3 Antimonspuren verursachen eine ähnliche Leuchtreaktion wie Wismut, vgl. bei diesem.

II Quantitatives. 1 Wägung als Trisulfid oder als Tetroxyd³²⁸. Die Lösung wird in der Waage mit SH_2 gefällt, dieser mittels CO_2 verdrängt und der Niederschlag bei $190-200^\circ$ auf Gewichtskonstanz gebracht. Oder man führt ihn durch Ein-

³⁶⁸ Rudisule, I, 82.

³⁶⁹ Die Zusammensetzung scheint nicht ganz sicher festzustellen. Nach H. L. Wells u Metzger (Gm-Kr-Friedheim, III, II, 811) gibt es ein Salz $\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{J}_6$, Schoorl erwähnt in seinen B. S. 57 die Formel Cs_2SbJ_6 , die vermutlich statt Cs_2SbJ_6 angegeben sein dürfte.

³⁷⁰ Behrens, Mikrochem. Technik 31. — Beim eventuellen Abdampfen der überschüssigen Salzsäure beachte man, daß SbCl_3 flüchtig ist.

³⁷¹ Behrens, M. A. (1899) 111. — Über Ermittlung kleiner Antimonmengen s. a. Brahmachari, Dasu Sen, C. 1925, II, 2179, Beam u Freen, C. 1919, IV, 649.

hängen in (rote) Salpetersauredämpfe und mäßiges Gluhen in Sb_2O_4 über, das gewogen werden kann 2 Maßanalytisch nach A Brukl, vgl Arsen

Zinn

I. Qualitatives. 1 Das Zinn wird in der Regel als vierwertiges Ion nachgewiesen. Versetzt man seine stark salzsaure Lösung mit einem Kornchen Rubidiumchlorid, so entsteht die Verbindung Rb_2SnCl_6 (Schoorl). Sie bildet farblose tesserale Oktaeder und Tetraeder, die eine Größe von etwa 20μ erreichen. Die Reaktion gelingt noch mit $0,01\mu\text{g}$, das Grenzverhältnis ist $\text{Sb} : \text{Sn} = 100 : 1$.

Caesiumchlorid liefert eine ganz ähnliche Verbindung³⁷², die entsprechend ihrer geringeren Löslichkeit kleinere Krystalle bildet (Ist zugleich Eisen zugegen, so wird man das Auftreten von langgestreckten Rhomben beobachten, die einem Chloroferrit³⁷³ angehören).

2 Zinnchlorur bildet mit Chlorkalium ein schon krystallisierendes Doppelsalz. Will man das Reduktionsvermögen der Zinnoxydulverbindungen verwerten, so trankt man eine Baumwollfaser mit der betreffenden Lösung und bringt sie nach dem Eindunsten in eine Lösung von Goldchlorid, in der sich die Faser in kurzer Zeit violett färbt. Man unterlasse nicht, einen Parallelversuch von gleicher Dauer mit der Faser allein anzustellen.

Kupfer-Zinnlegierungen werden mit Salpetersäure behandelt. Der Rückstand von Metazinnsäure wird nach flüchtigem Auswaschen mittel Salzsäure und Wasser in bekannter Weise in Lösung gebracht und mit Rubidiumchlorid geprüft. Über den Nachweis des Kupfers und der anderen Metalle s. u.

II. Quantitatives. Fällung der Zinnsäure nach J. Donau³²⁸. Die schwach salzsaure Lösung des Zinn-(IV-)chlorids wird mittels überschüssigem Ammoniumnitrat gefällt, längere Zeit erwärmt, filtriert und der Niederschlag mit ammoniumnitrat-haltigem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird er stark gegluht und als SnO_2 gewogen. Die Versuche wurden mit dem Donauschen Schalchen ausgeführt.

Eine „Halbmikromethode“ zur quantitativen Analyse von Zinn-Blei-Legierungen haben kürzlich J. Kuhlmann und J. Großfeld angegeben³⁷⁴.

Qualitative Prüfung eines Gemisches der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn³⁷⁵.

Der Niederschlag wird in der kleinen Proberöhre mit 25%iger Salzsäure erhitzt (vgl. § 10), solange noch Schwefelwasserstoff ent-

³⁷² Haushofer, 31 ³⁷³ Ducloux, l. c. (Tabelle)

³⁷⁴ C. 1925, II, 1545, über hierher gehörige Mikrobestimmungen s. a. Panth und Mitarb. B. 55 (1922) 775 ³⁷⁵ Schoorls B. 55

weicht und mittels Ausschleuderns von der Losung getrennt. Arsen bleibt wesentlich im Rückstand (der unter Umständen auch Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber in Spuren enthalten wird), Zinn und Antimon gehen in Lösung.

1 Der Rückstand wird mittels Königswasser 1 : 1 oder mittels Bromdampf in Lösung gebracht, auf dem Objekttrager abgedampft und die zurückbleibende Arsensäure als Ammoniummagnesiumverbindung erkannt.

2 Die Lösung wird, wenn nötig, konzentriert, aber nicht zu Trockene gebracht und in 2 Teile geteilt, den einen prüft man mittels Rubidiumchlorid auf Zinn, den anderen mittels Cäsiumchlorid und Jodkalium auf Antimon. Ist nur sehr wenig Substanz vorhanden, so kann die zweite Probe genügen, man wird bei sorgfältiger Durchmusterung die kleinen farblosen Oktaeder der Zinnverbindung neben den roten Sternen des Jodstibits wahrnehmen können.

Anmerkungen 1 Sind nur Spuren von Zinn, z. B. $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ vom Gewichte des Antimons vorhanden, so kann man das Verhältnis der beiden verbessern, indem man die gemischten Sulfide mit 3–4%iger Salzsäure kocht. Es wird dann relativ mehr Zinn als Antimon gelöst und der Nachweis kann dadurch ermöglicht werden.

2 Ist umgekehrt eine Spur Antimon neben viel Zinn aufzusuchen, so fällt man das erstere aus der salzsauren Lösung mit Stanniol³⁷⁶. Das reduzierte Antimon wird mit Salpetersäure erwärmt, der Tropfen zur Trockne gebracht, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Cäsiumchlorid und Jodkalium geprüft. Auf diese Weise kann das Grenzverhältnis ebenfalls auf 1 : 1000 und weiter gebracht werden.

3 Um Spuren von Arsen neben größeren Mengen der beiden anderen Begleiter zu erkennen, destilliert man die Sulfide mit Salzsäure von 25% und fängt das Destillat in Schwefelwasserstoffwasser auf, in welchem sich Flockchen von Schwefelarsen finden werden, die man in bekannter Weise weiter prüft. Es kann auf diese Weise ein 1 Teil Arsen neben der 100fachen Menge Antimon ermittelt werden³⁷⁷.

§ 43. Die Gruppe der basischen Sulfide: Blei-, Wismut-, Kupfer-, Cadmium-, Quecksilber-Ionen.

Blei

Die Reaktionen des Bleis sind schon im § 41 besprochen worden, hier müssen wir hinzufügen, daß das Eintreten der schonen Tripelnitritreaktion durch die Gegenwart von Wismut verhindert wird. Von anderen Metallen stoßen die 100fache Menge Cadmium und, wie schon bemerkt, die 300fache Menge Kupfer³⁷⁸.

³⁷⁶ Kaufliches Stanniol ist für diese Zwecke zu unrein, man läßt daher ein wenig reines Zinn auswalzen.

³⁷⁷ Schoorls B 61. Über den Nachweis minimaler Antimonmengen, s. auch J. Petersen, Z. anorg. Ch. 88 (1914) 108.

³⁷⁸ Schoorls B 64.

Wismut

I Qualitatives. 1 Nachweis als Natriumwismutsulfat Die Losung (Nitrat) wird mit einer kleinen Menge $\frac{2}{1}$ n-Schwefelsäure und einem Tropfen Natriumsulfatlosung versetzt, auf dem Wasserbad, wenn nötig, etwas eingedampft, bis Krystalle sichtbar werden gut ausgebildete Stäbchen, teils einzeln, teils in Büscheln und sägebockartigen Massen (auch als Reaktion auf Natriumion geeignet) Blei- und Quecksilbersalze sind vorher zu entfernen³⁷⁹

2 Ueber den Nachweis als Caesiumverbindung Cs_2BiCl_5 $2\frac{1}{2}$ H_2O siehe die Literatur³⁸⁰ Empfindlich und charakteristisch ist auch die Ubertuhrung in das Chromat mit darauffolgender Reduktion Man läßt die zu prüfende Losung am Ende einer Baumwollfaser eindunsten, bringt hierauf in Dichromatlosung und beobachtet bei Gegenwart von Wismut eine kräftige Gelbfärbung, wird der Faden hierauf in alkalische Zinnchlorurlosung eingeführt, so färbt er sich infolge Bildung von metallischem Wismut schwarz Blei zeigt, wie schon bemerkt, diese letztere Reaktion, welche $0,001 \mu\text{g}$ Wismut zu erkennen erlaubt, nicht Die Reduktion mittels alkalischer Zinnchlorurlosung kann überhaupt als Kontrolle für Wismutfällungen (namentlich Krystallfällungen) empfohlen werden Wismutjodid ist leicht sublimierbar³⁸¹

3 Nachweis mittels Luminescenz nach J Donau³⁸² Aus einem Porzellan-, Quarz- oder Platinröhrchen läßt man Wasserstoff (aus dem Kippschen Apparat) austreten, der mindestens eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hat Der Wasserstoffstrom wird angezündet, die Flamme soll nicht mehr als $\frac{1}{2}$ cm lang sein Man ruht ferner möglichst reines Calciumcarbonat mit Wasser zu einem dünnen Brei an und entnimmt dann kleine Mengen davon mittels einer Platinöse, eines am Ende etwas plattgeschlagenen Platindrahts, eines Wedekindschen Magnesiastäbchens oder auch eines schmalen Glimmerstreifchens Die Reaktion selbst kann in folgender Weise ausgeführt werden

Man glüht zunächst die auf dem Draht befindliche Kalkverbindung in der Flamme schwach aus, bringt dann mittels einer zweiten Öse die wismuthaltige Losung hinzu und glüht nochmals schwach aus Legt man nun nach dem Abkühlen das Präparat wiederholt kurze Zeit an den unteren Flammenrand an, so ist im Augenblick des Auftretens der Flamme eine evanblaue Luminescenz zu bemerken In dem Maße, als der Kalk zu glühen anfangt, verschwindet natürlich die Luminescenz da sie von der Gelbglut verdeckt wird

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist eine hervorragende, denn die kleinste nachweisbare Menge beträgt ein Zehnmillionstel-

³⁷⁹ Bottger 236

³⁸⁰ Behrens-Kley, M A 96, Bottger l c

³⁸¹ Mayrhofer, Az 125

³⁸² M 34 (1913) 949

Milligramm Wismut Bei diesen großen Verdünnungen ist wegen der nicht mehr intensiven Leuchterscheinung ein dunkler Beobachtungsraum und die Ausföhrung eines Parallelversuches angezeigt Er wird etwa so angestellt, daß man in eine weitere, in einer Ose befindliche und vorher schwach ausgegluhte Kalkprobe ein Tropfchen Wasser bringt, gleichfalls mit der Wasserstofflamme behandelt und hierauf mit dem ersten Präparat vergleicht Es ist zweckmäßig, die beiden Osen oder Platindrahte, mittels welchen die Reaktion vorgenommen wird, nebeneinander in einen Glasstab einzuschmelzen und die Osen, beziehungsweise Drahtenden einander möglichst zu nähern

Auch Mangan und Antimon³⁸³ geben derartige Luminescenzreaktionen, beim Ersteren ist das Leuchten gelb, beim letzteren grünblau

II Quantitatives 1 Bestimmung als Oxychlorid nach J Donau³²⁸ Die salpetersaure Lösung (z B von Wismutoxyd) wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert und nach dem Versetzen mit Salmiak mittels Wasser gefällt, nach dem Absetzen wird der Niederschlag filtriert und bei 100° getrocknet 2 Elektrolytisch nach L Kurthy und H Müller^{383 a}

Kupfer

I. Qualitatives. 1 Unter den Krystallfällungen verdient das Kaliumkupferbleinitrit wegen seines charakteristischen Aussehens und wegen der günstigen Grenzverhältnisse den Vorzug vor anderen Erkennungsformen Die Reaktion ist beim Blei besprochen worden

2 Die Blaufärbung, welche Kupfersalze mit Ammoniak liefern, kann in der Capillare nach § 18 sehr kleine Mengen von Kupfer anzeigen Ferner kann man u a die zu prüfende Salzlösung in bekannter Weise auf ein Faserende übertragen, mit Schwefelammonium rauchern (Braunfärbung), mit Bromdampf entfärbend und mit Ferrocyankalium hierauf die bekannte Reaktion ausführen Empfindlichkeit etwa 0,01 µg Cu

3 Über die qualitative Elektrolyse von Kupfer- (u a) Lösungen vgl die Literatur³⁸⁴ Ebenso über eine große Reihe weiterer Reaktionen³⁸⁵

II. Quantitatives. Die große Zahl der Bestimmungsmethoden ist aus folgender Übersicht zu entnehmen 1 Elektrolytisch als Metall nach Pregls O A S 164³⁸⁶ 2 Wägung als Oxyd nach Donau^{328 338} Das in üblicher Weise gefällte und gewaschene Oxyd wird nach dem Glühen nochmals gewaschen, um adsorbierte Alkalien zu entfernen 2 a Benedetti-Pichler fällt³⁸⁷ bei der Trennung vom Silber das Filtrat vom Chlorsilber, das sich in

³⁸³ F Paneth, B 51 (1918) 1739

^{383 a} Biochem Z 149 (1924) 238 Vgl noch Cuny und Poirot C 1924, I, 1419, Laporte, C 1924, I, 2531 — Über Poloniumbest s Lattes und Lacassagne, C 1924, I, 1982

³⁸⁴ Kaiser, Technik d mod Mikroskops (Wien 1906), S 316 ff Methoden S 172, Stahler-Tiede-Richter, II, 793, u a

³⁸⁵ s Tabellen Über die Reaktion mit Dimethylglyoxim vgl unter Nickel

³⁸⁶ Abgedruckt im Praktikum S 159 Über Literatur vgl Anm 181 und Methoden S 299

³⁸⁷ Praktikum S 157, Fr 64 (1924) 409

einem 15-cm³-Porzellantiegel befindet, bei Siedehitze mit 1%iger Kalilauge, die tropfenweise zuzusetzen ist, bis sich der Niederschlag ballt, kocht dann noch 2—3 Minuten und zieht die Losung mittels des Filterstabchens ab. Man wäscht mindestens viermal mit heißem Wasser. Das Gluhen geschieht am besten im elektr. Ofen. 3. Strebinger und Pollak³⁸⁸ fallen bei der Trennung Nickel-Kupfer ersteres aus der ammoniakalischen Losung mittels alkoholischem Dimethylglyoxim, filtrieren mittels des Pregl'schen Filterröhrchens (Abb. im Original) und versetzen das Filtrat mit 3—4 Tropfen 1%iger alkoholischer Benzoinoximlösung. Wenn sich nach 20—30 Minuten langem Erhitzen der schmutzigrüne Niederschlag schon abgesetzt hat, filtriert man wie oben, wäscht mit heißem ammoniakalischem Wasser und mit Alkohol 1:1 und wägt nach vollem Trocknen (im Trockenblock). 4. Wägung als Sulfid (CuS) nach Strebinger³⁸⁹. 5. Colorimetrisch³⁹⁰. 6. Jodometrisch nach N. Schoorl^{390a}.

Cadmium

I. Qualitatives. 1. Liegt Lösung eines reinen Cadmiumsalzes vor, so dürfte der Nachweis als Sulfid, das man auf der Faser fixiert, die empfindlichste und charakteristischste Reaktion darstellen, man verfährt, wie beim Kupfer angegeben und prüft das gelbe Faserende mit Schwefelammon und mit 5fach verdünnter Schwefelsäure. Ersteres ist ohne Einfluß, letztere löst leicht auf. Bei Gegenwart von Kupfer kann man den Faden vorher in ein Gemisch von Schwefelnatrium- und Cyankaliumlösung eintauchen, wodurch Schwefelkupfer bekanntlich aufgelöst wird.

2. Von den Krystallfällungen sei zunächst das Cadmiumoxalat $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ³⁹¹ erwähnt, das durch Einführung eines körnchen Oxalsäure in die möglichst neutrale Lösung entsteht farblose Parallelepipete mit einem spitzen Winkel von 63°. Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Längsrichtung unter 24°. Die anderen Metalle der Gruppe stören im allgemeinen nicht, da ihre Oxalate schwerer löslich sind und mehr oder weniger pulverig ausfallen. Ähnlich verhält sich das Zink, wenn es in kleiner Menge (z. B. $\frac{1}{10}$ vom Cd) zugegen ist.

3. Bringt man zu Cadmiumchlorid oder Nitrat nicht Sulfid, welches notigenfalls durch Abdampfen zur Trockne gebracht worden ist, ein Tropfenchen gesättigte Rubidiumchloridlösung, so entstehen stark lichtbrechende Rhomboeder $\text{Rh}_4(\text{dCl}_6)$ (Schoorl³⁹²). Sie erscheinen im mikroskopischen Bilde oft als Sechsecke und sind u. a. durch ihre schwache Doppelbrechung von etwa auskrystallisierendem Rubidiumchlorid zu unterscheiden. — Ist sehr wenig Substanz vorhanden, so können die Reaktionen

³⁸⁸ Mch. I (1923) 72, II (1924) 125

³⁸⁹ Österr. Ch.-Z. 21 (1918) 71

³⁹⁰ Rudisulc III 155 — S. a. noch Fontes und Thivolle, C. 192, IV, 701, C. Brenner, Helv. ch. acta 3 (1920) 95. R. und H. Imbert und Pilgrain, C. 1924, I, 1979, Keilholz, C. 1922, II 113.

^{390a} C. 1926, I, 1464

³⁹¹ Behrens-Klev, M. A. 73, Haushofer, M. R. 53

³⁹² Schoorls B., S. 70

2 und 3 kombiniert werden man fällt zuerst mit Oxalsäure, vertreibt diese durch Erhitzen, löst in Salzsäure und verfährt hierauf nach 3

4 Cadmiumchromat wird nach Bottger³⁹³ folgendermaßen als Erkennungsform benutzt „Zu einem Tropfen der neutralen, ammoniumsulfidfreien Lösung werden einige Körnchen festes Kaliumchromat gegeben Cadmiumchromat fällt in Würfeln mit stark lichtbrechenden Flächen aus, die bei weiterem Wachstum leicht unregelmäßige aber scharf begrenzte Formen annehmen Neben den Würfeln treten manchmal ebenfalls scharf begrenzte Flächen (Rechtecke) auf Ein Überschuß an Reagens ist vorteilhaft Wenn nicht alsbald Krystallisation eintritt, wird langsam eingedunstet, wobei am Rande Krystallisation eintritt Blei muß zuvor abgetrennt werden, am besten mit Kaliumsulfat“

II. Quantitative Bestimmungen scheinen noch nicht ausgeführt worden zu sein (#).

Quecksilber

ist im § 41 behandelt worden

Qualitative Prüfung eines Gemisches der Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Quecksilber³⁹⁴.

Der Sulfidniederschlag wird, wie beim gebräuchlichen analytischen Gang, mit Salpetersäure von 25 % so lange gekocht, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, wozu in der Regel einige Minuten genügen Man filtriert oder zentrifugiert und prüft Lösung und Rückstand wie folgt

A Lösung

1 Die Lösung wird in einer Ecke des Objektträgers abgedampft, der Rückstand mag etwa 1—10 mg betragen Man befeuchtet mit einem Tropfen 10%iger Schwefelsäure und erhitzt, bis die Salpetersäure vertrieben ist und die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt Nach dem Abkühlen wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und abgeschleppt Der Rückstand, welcher Bleisulfat sein kann, wird mittels der Tripelnitritreaktion identifiziert Wenn die Menge es erlaubt, soll ein Teil des Bleisulfats in Ammoniacetat (Ammon im Überschuß) gelöst werden, die Lösung wird zentrifugiert und etwa Ungelöstes auf Wismut geprüft

2 Die abgezogene Lösung wird an einer anderen Stelle des Objektträgers so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäure dampft mehr entweichen Kocht man jetzt mit einem großen Tropfen Wasser, so bleibt basisches Wismutsulfat zurück, es ist in verdünnter Salpetersäure zu lösen und mit Natriumsulfat zu prüfen

³⁹³ Bottger, S 232

³⁹⁴ Schoorls B, S 73

3 Die vom Wismut abgeschleppte Lösung wird in einem Platintiegelchen (Löffel) eingedampft und eine Minute lang zum eben beginnenden Gluhen erhitzt. Hierbei zersetzt Kupfersulfat unter Bildung von Oxyd, während das Cadmiumsalz wesentlich intakt bleibt. Man zieht daher wieder mit Wasser aus, wäscht das am Tiegel haltende Kupferoxyd durch Abspülen mit Wasser, lost in warmer Salpetersäure und prüft näher (Tupelnitritreaktion, Blutlaugensalz).

4 In der Lösung ist Cadmium enthalten, das man in bekannter Weise identifiziert³⁹⁵

Das Grenzverhältnis beträgt zwischen Blei und Wismut einerseits und zwischen Kupfer und Cadmium andererseits bloß 1:50, dagegen kann Cadmium neben Kupfer noch beim Verhältnis 1:1000 erkannt werden. Auch umgekehrt ist sehr wenig Kupfer neben viel Cadmium nachweisbar. Das Grenzverhältnis konnte aber von Schoorl, dem wir diese Angaben verdanken, nicht festgestellt werden, da sich alle von ihm nach dieser Methode geprüften Cadmiumsalze des Handels als kupferhaltig erwiesen³⁹⁶.

Über spezielle Methoden zur Auffindung von Spuren von Blei, Wismut, Kupfer oder Cadmium vgl. die oft zitierte Abhandlung desselben Autors³⁹⁷.

B. Rückstand³⁹⁸

Der Rückstand von der Behandlung mit Salpetersäure besteht hauptsächlich aus Schwefel und evtl. Schwefelquecksilber. Weiter kann er in kleiner Menge die Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium enthalten, von welchen einzelne Teile durch Umhüllung mit Schwefel dem Angriff der Säure entzogen wurden, ferner Zinnoxid, wenn das Zinn ursprünglich als Oxydul vorhanden und durch Schwefelammon unvollkommen gelöst worden war, endlich die Sulfate von Blei, Barium und Strontium. Zur weiteren Behandlung wird das vorhandene Material in mindestens 2 Teile geteilt.

1 Der eine Teil dient zur Untersuchung auf Quecksilber. Man erwärmt mit Königswasser und dampft die Lösung vorsichtig (s. o.) ab, der Rückstand wird in Wasser gelöst und entweder mit einem Kupferdrahtchen (0,1 mm) 10 Minuten lang auf 60–80° erwärmt oder über Nacht damit in Berührung gelassen. Das amalgamierte Kupfer wird nach S. 143 verarbeitet und das Sublimat unter dem Mikroskop untersucht. Es kann Quecksilbertropfen enthalten, ferner Kristalle von arseniger Säure (aus den Reagenzien), die evtl. eine nochmalige Trennung erforderlich machen oder nach bekannten Methoden zu identifizieren sind. Der Nachweis des Quecksilbers gelingt auf diese Weise, wenn 0,01 mg davon

³⁹⁵ Über eine Trennung von Kupfer und Cadmium mittels Isatin s. J. B. Menke, C. 1923, II, 706.

³⁹⁶ Interessant wäre eine Prüfung des nach Milius und Groschutt (C. 1916, II, 986) gereinigten Wismuts (#).

³⁹⁷ Schoorls B. 77.

³⁹⁸ Schoorls B. 83.

neben der tausendfachen Menge anderer Metalle vorhanden ist. In vielen Fällen kann es genügen, die ursprüngliche Lösung unmittelbar mit Kupfer zu behandeln.

2. Der andere Teil des Rückstandes dient zur Aufsuchung der übrigen oben erwähnten Bestandteile. Man vertreibt Schwefel und Quecksilber durch schwaches Glühen in einem Porzellantiegelchen und erhält so einen neuen Rückstand, der wesentlich die Oxyde von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Zinn, ferner die Sulfate von Blei, Barium und Strontium enthalten kann. Zur weiteren Prüfung ist zu bemerken, daß man die erstgenannten Metalle (bis zum Zinn) nicht leicht hier allein finden wird, da mindestens ein Teil immer dort angetroffen werden wird, wo dies der regelrechte Gang vorschreibt. Dagegen können Spuren von Barium und Strontium dem Analytiker völlig entslupfen, wenn sie nur nach dem gebräuchlichen Verfahren gesucht werden.

Der Rückstand wird mit Salpetersäure am Wasserbad zur Trockene gebracht und hierauf mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen.

α) Die Lösung enthält Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und wird in bekannter Weise geprüft.

β) Der Rückstand kann zunächst Bleisulfat enthalten, man zieht es mit Ammonacetat aus, versetzt mit Kupferacetat und stellt die Tripelnitritreaktion an.

γ) Hinterläßt auch die Behandlung mit Ammonacetat einen Rückstand, so kann er vor allem Zinnoxid sein, man versucht es mit konzentrierter Salzsäure in Lösung zu bringen und prüft mit Rubidiumchlorid.

δ) Was sich jetzt noch nicht gelöst hat, ist als Barium- oder Strontiumsulfat anzusprechen, man krystallisiert aus heißer konzentrierter Schwefelsäure um und erhält die noch zu beschreibenden Formen. Über eine etwa wünschenswerte Trennung vgl. ebenfalls später.

Die Prüfung auf Zinnoxid und auf Bariumsulfat kann auch direkt an dem geglühten Rückstand geschehen, von welchem wir unter 2. ausgegangen sind.

Quantitative Methoden, die die ganze Gruppe umfassen, harren z. T. noch der Ausarbeitung (§). Eine der vorhandenen Lücken dürfte der folgende Paragraph ausfüllen.

§ 44. Die quantitative Analyse der Bronze.

Nachfolgend beschriebenes Verfahren zur mikrochemischen quantitativen Analyse der Bronze wurde zum Zweck der Untersuchung antiker Bronze- und Kupfergegenstände ausgearbeitet, von denen für die Untersuchung nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Außer den Hauptbestandteilen Kupfer und Zinn waren meist noch Antimon, Arsen, Silber,

Blei, Wismut, Eisen, Nickel, Kobalt, Phosphor und Schwefel in geringen Mengen vorhanden³⁵⁹

15—20 mg der (von Patina völlig befreiten) Legierung werden in einen 10 cm³ fassenden Porzellantiegel, der auf der Kuhlmannwaage mitsamt Filterstabchen austariert worden ist eingewogen. Benutzt wurde ein Filterstabchen aus dem Glas eines Verbrennungsrohres. Die Asbestfilterschicht muß ziemlich dicht sein, um keine Trübung durchzulassen, doch muß das Stabchen bereits bei geringem Unterdruck filtrieren, da sich sonst durch die Wirkung der Zinnsäure das Filter vollständig verlegt. Das Saugstabchen wird einstweilen (Filterschicht nach oben¹⁾) staubfrei aufbewahrt, der Tiegel mit einer Glaskugel, wie sie Abb 77 zeigt bedeckt und dann 0,2 cm³ konzentrierter Salpetersäure ($d = 1,45$) mit einer Pipette zugegeben, indem man die Glaskugel etwa 1 cm lüftet und über ihre Wandung und den die Tiegelwandung berührenden Schnabel a die Säure einlaufen läßt. Die (vor Verwendung stets mit Permanganat-Schwefelsäure zu entfettende) Glaskugel wird wieder aufgesetzt, das Ganze mit einem Becherglas zugedeckt und etwa über Nacht sich selbst überlassen. Bei Anwendung von 25—35 mg Legierung sind 0,3 cm³ Salpetersäure zu nehmen. Der mit der Glaskugel bedeckte Tiegel kommt auf ein Asbestdrahtnetz und wird mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Man hält die Lösung drei Minuten lang im Sieden, läßt dann auskühlen und spült endlich die Glaskugel mit etwa 4 cm³ destilliertem Wasser ab, indem man mit den Fingern der linken Hand die Glaskugel am Stiel b etwa 1 cm hochhebt und langsam dreht, während man aus einer Spritzflasche Wasser langsam auf die Oberseite der Kugel auftropfen läßt, bis der Tiegel zur Hälfte mit Flüssigkeit erfüllt ist. Die Lösung wird entweder auf dem Wasserbade (Umhüllen des Tiegels mit Stanniol) oder auf dem Asbestdrahtnetz (über der Sparflamme des Bunsenbrenners) fünf Minuten nahe bei Siedetemperatur erhalten. Während des Anwärmens der Flüssigkeit schwenke man des öfteren um, da sonst die konzentrierte blaue Lösung am Boden des Tiegels Anlaß zum Stoßen gibt. Nach kurzem Absitzen wird die Flüssigkeit durch das Filterstabchen abgezogen. Man arbeite dabei mit möglichst geringem Unterdruck und verstärke denselben späterhin immer nur gerade um so viel als nötig, um die Filtration im Gang zu erhalten. Nur auf diese Weise läßt sich die Filtration ohne sehr großen Zeitaufwand durchführen. Gewaschen wird dreimal mit etwa 2 cm³ Wasser, dem 1/100 konzentrierte Salpetersäure zugesetzt wird. Mit jedem Waschwasser kocht man im Tiegel einmal kurz auf (Drehen über der Bunsenflamme), senkt sogleich wieder das Saugstabchen in die heiße Flüssigkeit ein und beginnt mit dem Saugen. Tiegel und Stabchen mit dem gewaschenen Rückstand kommen zunächst in den Trockenschrank, dann in den Tiegelofen, wo sie 10 Minuten auf etwa 800° erhitzt werden. Die Wägung gibt das Gewicht der Summe Zinnoxyd plus Antimontetroxyd (außerdem enthält der Niederschlag bekanntlich gegebenenfalls noch Kieselsäure, Phosphorsäure, Arsensäure usw. und auch noch geringere oder größere Mengen basischer Oxyde, wie CuO, PbO usw.). — Die Bestimmung von Kupfer und Blei erfolgt elektrolytisch mit Hilfe der F. Preglschen Apparatur (l. c. S. 107). Das Filtrat von der Zinnsäure wird deshalb gleich in dem für die Elektro-

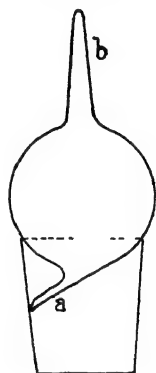


Abb 77
Auflösen von
Legierung in
Salpetersäure

³⁵⁹ Unveröffentlichte Versuche von A. Benedetti-Pichler. Die Proben stammten aus dem hiesigen Landesmuseum kustos Prof. Dr. Walter Schmid.

inse bestimmten Reagenzglaschen (vorher entfettet¹⁾) aufgefangen und darin auf dem Wasserbad unter Luftaufblasen auf etwa 4 cm³ eingeengt. Nach dem Erkalten setze man drei Tropfen reinen Alkohol zu, befestige das Reagenzglas im Elektrolysenstativ, führe die beiden gewogenen Elektroden ein und schalte den Strom ein^{399 a}. Die Elektrolyse wird mit 2,3 bis 2,5 Volt Spannung bei Zimmertemperatur durchgeführt. 45 Minuten nach Beginn wird die Innenwand des Reagenzglaschens mit wenigen Tropfen der oben erwähnten sehr verdünnten Salpetersäure abgespült und nach weiteren fünfzehn Minuten werden die Elektroden aus der Lösung herausgezogen und sogleich in destilliertes Wasser gebracht. (Falls viel Nickel in der Legierung enthalten wäre, mußte dieses erste Waschwasser zur Nickelbestimmung mit dem Elektrolyten vereinigt werden.) Das Kupfer scheidet sich stets als schon glänzender Überzug aus, die Kathode konnte also, ohne daß Verluste zu befürchten waren, vor dem Trocknen mit Alkohol und Äther behandelt werden. Es genügt jedoch, Kathode wie Anode vor dem Trocknen über der Bunsenflamme noch einmal in frisches, destilliertes Wasser zu tauchen. Die Gewichtszunahme der Kathode entspricht der Menge des vorhandenen Kupfers und Silbers. Das auf der Anode abgeschiedene Bleisuperoxyd wurde mit dem Faktor 0,853 auf Blei umgerechnet⁴⁰⁰. — Der Elektrolyt wird in dem Reagenzglaschen, in dem die Elektrolyse vorgenommen worden ist, im Wasserbad unter Luftaufblasen auf etwa 1/2 cm³ eingeengt, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:3) und etwa 2 cm³ Schwefelwasserstoffwasser versetzt, nach etwa einstündigem Stehen von ausgefallenen Sulfiden (B) durch ein Filterstäbchen abgezogen und mit etwas verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen. Die Lösung wird in einem mit Filterstäbchen austarierten Mikrobecher aufgefangen, in demselben (Becher in Stanniol eingewickelt) auf dem Wasserbade unter Luftaufblasen auf etwa 1 cm³ eingeengt (wodurch auch der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt wird, eine etwaige Trübung wird durch Zusatz von Brom — Bromdampf aus der Bromwasserflasche in den Becher fallen lassen¹ — aufgelöst) und durch Zusatz von wenigen Tropfen alkoholischer Dimethylglyoximlösung, etwas fester Weinsäure und Ammoniak das Nickel gefällt. Die Glyoximverbindung wird mit heißem Wasser gewaschen und bei 115—120° getrocknet.

§ 45. Die Ionen der Eisengruppe

werden bekanntlich in drei Untergruppen gebracht, deren Trennung auf bekannte Weise erfolgt, wir wollen deshalb gesondert behandeln I Kobalt, Nickel, II Eisen, Aluminium, Chrom, III Zink, Mangan.

Bei Gegenwart von gewissen Säuren begnügt man in dieser Gruppe bekanntlich auch noch den Erdalkalimetallen, einschließlich Magnesium. Hierzu ist zu bemerken⁴⁰¹, daß man die Borate durch einen reichlichen Zusatz von Chlorammon eliminieren kann, ferner ist Oxalsäure gegebenenfalls durch Erhitzen zu zerstören. So bleibt wesentlich nur die Phosphorsäure übrig, welche als Zinn- oder Ferrisalz in bekannter Weise abgeschieden werden muß.

Wichtig ist noch, daß die beiden Reagenzien Ammoniak und Schwefelammon frei von Carbonat bzw. Sulfat sein müssen.

Kobalt

I. Qualitatives. Der Nachweis des Kobalts geschieht am besten als Mercurikobaltrhodanid $\text{CoHg}(\text{CNS})_4$. Hierzu gibt

³⁹⁹ Der Rückflußkühler ist in diesem Falle überflüssig.

⁴⁰⁰ Rudisule, 3, 486 ff. ⁴⁰¹ Schoorls B, S 90

Schoorl folgende Vorschrift man lost 5 g Sublimat und ebensoviel Rhodanammun in 6 g Wasser unter gelindem Erwärmen und betupft die zur Trockne eingedunstete Probe (unter der Lupe) mit diesem Reagens, ohne den Objektträger mit der Glas- oder Platinspitze zu berühren (s. Quecksilber S. 144.) Vom Reagens ist möglichst wenig zu nehmen. Es entstehen tiefblaue Drusen von prismatischen, oft zugespitzten Krystallen des rhombischen Systems, auch wohl unregelmäßige, spitzwinklige Dreiecke, Klumpen und Stachelkugeln. (Bei Gegenwart von Zink oder Cadmium erhält man blaßblaue Mischkrystalle⁴⁰².) Kleine Mengen von Nickel sind nicht hinderlich, aber eine dem Kobalt gleiche Quantität dieses Ions beeinträchtigt bereits Form und Schönheit der Krystalle. Ist die zehnfache Menge Nickel zugegen, so können sie überhaupt ausbleiben.

Das Doppelsalz ist so charakteristisch, daß weitere bestätigende Reaktionen in der Regel nicht notwendig sein werden. Ubrigens können als solche die Mikrobora-Perle, ferner die Reaktion mit Kaliumnitrit und Essigsäure (sehr kleine gelbe Würfel und Oktaeder) endlich die Fadenfärbung mit Nitroso- β -Naphthol angeführt werden.⁴⁰³

II. Quantitatives. 1. Wägung als Metall nach Donau.³²⁸ Trennung von Nickel. Die schwach salzsaure Lösung wird erwärmt und tropfenweise mit einer Lösung von Nitrosobutanaphthol in 50%iger Essigsäure versetzt. Der Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Zuletzt wird ein Tropfen Oxalsäurelösung durchs Filter fließen gelassen und überdies etwas Oxalsäure zum Niederschlag gebracht. Nach dem Trocknen wird erst schwach, später stark an der Luft erhitzt, zuletzt im Wasserstoffstrom gegluht. 2. Maßanalytisch nach C. Brenner.⁴⁰⁴

Nickel

I. Qualitatives. Von den mikrochemischen Reaktionen des Nickels ist die Überführung in die Dimethylglyoximverbindung⁴⁰⁴ $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 & \text{C} & \text{NO} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C} & \end{smallmatrix} \right)_2 \text{Ni} \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 & \text{C} & \text{NOH} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C} & \end{smallmatrix} \right)_2$ empfindlich und charakteristisch. Die zu prüfende Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, mit Dimethylglyoxim in Substanz versetzt, gelinde erwärmt und abkühlen gelassen. Es entstehen rote Nadelbuschel von schönem Pleochroismus (rotviolett-braungelb). Sublimierbar.⁴⁰⁵ Cupulösungen geben eine ähnliche Reaktion, auch in diesem Fall sind die Krystallchen pleochroitisch, und der Farbenwechsel ist sogar ein ähnlicher, aber während die rote Farbe bei der Nickelverbindung auftritt, wenn die Polarisationssebene des

⁴⁰² Behrens-Kley, 76

⁴⁰³ A. 351 (1907) 426

⁴⁰³ C. 1920, II, 628

⁴⁰⁴ Tschugaceff Z. anorg. Ch. 46 (1905) 144. Die Einführung in die mikrochem. Analyse verdanken wir Schoorl B. S. 93, M. B. Danheiser empfiehlt bei der Prüfung nickelhaltigen Stahls folgendes Reagens: 5 g Citronensäure in 90 cm³ NH₃, d = 0,90 mit 10 cm³ einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol versetzt, C. 1921 IV, 1255

⁴⁰⁵ Praktikum S. 100

Nicols senkrecht zur Längsrichtung der Nadeln steht, ist das Verhalten der Kupferverbindung gerade das Entgegengesetzte Auch sind die Krystalle der Kupferverbindung nicht fein, nadelförmig, sondern mehr derb, prismatisch) Obwohl der Versuch auch bei Gegenwart von viel Kobaltion ausgeführt werden kann (wobei man dem Tropfen noch Ammoniacetat zusetzt), so empfiehlt es sich doch, dieses Ion vorher in komplexe Form überzuführen Es geschieht dies am bequemsten durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Schütteln mit Luft Ein Teil Nickel kann bei Gegenwart von 5000 Teilen Kobalt leicht aufgefunden werden

Will man umgekehrt Spuren von Kobalt neben viel Nickel entdecken, so empfiehlt sich die Abscheidung des ersteren als Kaliumnitritverbindung, Zentrifugieren derselben, Auflösen in konzentrierter Salzsäure, Abdampfen und Umwandlung ins Doppelrhodanid

II. Quantitatives 1 Bestimmung als Dimethylglyoximverbindung nach Donau³²⁸, Trennung von Kobalt Die z B schwach salpetersaure Lösung wird entsprechend verdünnt, mit einer alkoholischen, 1 $\frac{1}{2}$ -%igen Dimethylglyoximlösung versetzt und mit vierfach verdünntem Ammoniak neutralisiert Bei Niederschlag wird sofort filtriert und nach dem Trocknen bei 120° gewogen J Pollak⁴⁰⁸ empfiehlt, 5 cm³ Lösung anzuwenden, die nicht mehr als 3,5—4 mg Nickelion enthalten sollen Ist Kobalt in größerer Menge zugegen, so muß man einen entsprechenden Überschuß an Dimethylglyoxim anwenden⁴⁰⁶ 2 Strebinger trennt Nickel und Kupfer auf ähnlichem Weg⁴⁰⁷ 3 Maßanalytisch nach C Brenners Co Andere Trennungsmethoden sind sicher anwendbar, aber bisher, wie es scheint, nicht durchgeprüft (H)

Eisen

I. Qualitatives. Der Nachweis des Eisens geschieht am einfachsten und verlässlichsten durch die Überführung in Berlinerblau Handelt es sich um besonders kleine Mengen, so wird man die in der Probe verteilten blauen Flocken unter dem Mikroskop aufsuchen oder die Methode der Fadenfärbung benutzen Zu beachten ist, daß sich Spuren von Schwefeleisen besonders leicht oxydieren, will man dies vermeiden, so führt man es z B in Berlinerblau über⁴⁰⁹ Bekannt ist ferner, daß saure Lösungen von gelbem Blutlaugensalz bei längerem Stehen Berlinerblau abscheiden, daraus ergeben sich die notwendigen Vorichtsmaßregeln von selbst

⁴⁰⁶ Rudisule, V, 372

⁴⁰⁷ Vgl S 155, über Nickelbest im Stahl s Strebinger, Osterr Ch-Z 22 (1919) 67

⁴⁰⁸ Mch II (1924) 17

⁴⁰⁹ J Lemberg, Z wiss Mikroskopie 10 (1893) 274 C 1893, II, 336, 887

II. Quantitatives. 1 Wägung als Eisenoxyd^{329, 339, 410}
Fallung, Filtration und Glühen geschehen nach bekannten Methoden, die Resultate fallen sehr genau aus 2 Titration mittels Titantrichlorid nach Bruhl⁴¹¹ Die Maßflussigkeit befindet sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Burette, die in der Originalarbeit beschrieben wird Resultate auf 0,05—4 μg genau 3 Colorimetrisch⁴¹²

Aluminium.

I. Qualitatives. 1 Behrens⁴¹², Streng und Haushofer⁴¹³ wenden Caesiumalaun als Erkennungsform an Die Reaktion wird so ausgeführt, daß man ein Körnchen Caesiumchlorid in die Losung bringt, welche im allgemeinen keinen großen Überschuß von freien Säuren, wohl aber etwas freie Schwefelsäure enthalten soll Erstere sind mit Ammonacetat abzustumpfen

Da man die schönsten Krystalle bei einem Gehalt von 0,2—1 % Aluminium erhält, so wird man, wenn tunlich, Tropfen von verschiedener Konzentration benutzen Mehrfach ist die Reaktion als launenhaft bezeichnet und die Qualität des Caesiumchlorids als dafür verantwortlich angegeben worden — Man erzielt einen hohen Grad von Sicherheit, wenn man dem käuflich reinsten Reagens 0,2 % Caesiumalaun zusetzt und die Mischung aufs innigste verreibt Dadurch wird die Bildung übersättigter Lösungen, zu welchen dieser Alaun neigt, vermieden, eine Täuschung durch die zugesetzte Impfschubstanz ist nicht zu befürchten, wenn man vom Reagens eine entsprechend kleine Menge, d h 10—50 μg anwendet⁴¹⁴

1a Von Schoorl wurde Kaliumalaun als Erkennungsform für das Aluminium empfohlen⁴¹⁵ Man dampft die Probe zur Trockene ein, fügt feinst gepulvertes Kaliumhydrogensulfat zu und feuchtet mit wenig Wasser an Bei sehr kleinen Mengen genügt Anhauchen Die Krystalle erscheinen in der Nähe des Hydrogensulfats, von welchem ein kleiner Überschuß erforderlich ist Die Beobachtung hat vor dem völligen Eintrocknen zu geschehen, nachheriges Befeuhen läßt die Alaukrystalle zwar wieder erscheinen doch haben sie dann stets von ihrer ursprünglichen Schönheit verloren

⁴¹⁰ Strohinger Osterr Ch-Z 21 (1918) 71, Hausler Fr 64 (1924) 361, S a Emich u Donau, M 30 (1909) 755

⁴¹¹ Mch I (1923) 54

⁴¹² Rudisulc, IV 256 Namentlich sei auf das Verfahren von Willstätter, B 53 (1920) 1152 aufmerksam gemacht S a Hoppe-Seyler-Thierfelder, 663, 830 Ferner Fr 67 (1926) 462

⁴¹³ Behrens-Klev, M A 80

⁴¹⁴ M R 12

⁴¹⁵ Nach Schoorl ist die Mischung, welche nur ein Millionstel Caesiumalaun enthält, die am meisten geeignete Schoorl verfährt wie bei homöopathischen Verreibungen, d h er verdünnt zuerst auf das 10fache, dann wieder usw Siehe Fr 50 (1911) S 266

⁴¹⁶ Schoorls B S 96, vgl Behrens Anleitung 99, 100

Die beiden Alaune krystallisieren bekanntlich in farblosen tesseralen Oktaedern, an welchen nicht selten kleine Würfel- oder wohl auch Rhombendodekaederflächen auftreten. Einzelne Individuen zeigen infolge ungleicher Flächenentwicklung sehr oft sechsseitigen Umriss. Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen Tafeln von Alaun mitunter hell und zerfallen infolge weiterer Helligkeitsunterschiede in sechs Sektoren⁴¹⁶

2 Ein Überschuß von Fluorammonium fällt aus Aluminiumlosungen farblose Oktaeder von Ammoniumfluoroaluminat $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ⁴¹⁷, welche sich in Salpetersäure lösen und aus dieser Lösung durch Ammonacetat wieder abgeschieden werden können. Die Reaktion wird auf einem farblosen Zelluloidplättchen oder auf einem gefirnigten Objektträger (§ 10) ausgeführt. Natrium und Eisen dürfen nicht zugegen sein, letzteres gibt eine ganz analoge Reaktion (nur färben sich die Oktaeder der Eisenverbindung mit Ammoniak braun).

3 Hat man das Aluminium als Hydroxyd abgeschieden, so kann das bekannte Verhalten zu Lauge und Salmiaklösung zur Kennzeichnung benutzt werden. Man betrachtet den Probetropfen mit 10—30facher Vergrößerung bei dunklem Hintergrund und gutem seitlichem Licht auf dem Objektträger oder nach dem Zentrifugieren in der Capillare.

4 Zum Nachweis des Aluminiums in Dunnschliffen von Silicategesteinen gibt H. Behrens⁴¹⁸ folgende schöne Methode an. Der gereinigte Schliff⁴¹⁹ wird in einer Bleibuchse eine halbe Stunde den Dämpfen von Fluorwasserstoff ausgesetzt und hernach im Platintiegel mit Schwefelsäure gerauchert, zu diesem Zweck werden wenige Tropfen Säure in den Tiegel gebracht, darüber eine Lage von Asbest, auf welchem der Schliff liegt. Zum Bedecken dient ein Stück Asbestpappe. Man erhitzt bis keine Dämpfe mehr auftreten, bringt den Schliff dann in verdünntes Ammoniak, legt zum Trocknen auf Papier, bringt in eine Lösung von Kongorot und wäscht mit kaltem Wasser. Die aluminiumhaltigen Silicate erscheinen nach der Behandlung intensiv rot gefärbt (Hubsches Versuchspräparat v. B. Schrittgranit von Hitteroe⁴²⁰, Dauerpräparat für Vorlesungszwecke).

5 Fluoreszenzreaktion nach Goppelsröder. Das Reagens wird bereitet, indem man entweder Morin in 20%igem Alkohol auflöst oder Gelbholzspane damit auskocht. Etwa im Verhältnis von einem Teil Gelbholz (Morin) auf 10 (achttausend) Teile Lösungsmittel. Wird 1 cm³ einer Aluminiumlösung 1:1000 mit einigen Tropfen des Reagens versetzt, so entsteht eine kräftig grün fluoreszierende Lösung. Die Beobachtung geschieht nach § 18.

Durch andere Kationen wird die Fluoreszenzreaktion im allgemeinen nicht gestört, namentlich, wie schon Goppelsröder gefunden hat, nicht durch seltene Erden, dagegen stören Wasserstoffionen in größerer

⁴¹⁶ Haushofer 13, Lehmann, Mol.-Phys. I, 437 ff.

⁴¹⁷ Behrens-Kley, M. A. 82.

⁴¹⁸ Behrens-Kley, M. A. 311.

⁴¹⁹ Um ihn vom Objektträger (des kauflichen Dauerpräparats) zu entfernen, erwärmt man bis zum Flüssigwerden des Canadabalsams und schiebt den Schliff mit einem Messer herab. Er wird dann in Terpentinol ausgekocht und einige Male mit Benzol gewaschen.

⁴²⁰ Bezugsquelle: Mineralienkontor Dr. Krantz, Bonn a. Rh.

Menge, die freie Mineralsäure, die vor dem Zusatz der Morinlösung mit Natriumacetat abzustumpfen ist. Freie Salpetersäure namentlich verhindert die Reaktion, dagegen wirken kleine Mengen Essigsäure günstig.⁴²¹

Die Alaun- und die Fluoreszenzreaktion können vereinigt werden, indem man den auskrystallisierten (Caesium-)Alaun mittels Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit, dann in Wasser lost, Gelbholzauszug zusetzt usw.

6. Vielfach wird von der Fähigkeit des Tonerdehydrats, Lacke zu bilden, Anwendung gemacht, außer dem schon erwähnten Kongorot wurden noch empfohlen Pernambukholzauszug, Patentblau, Blauholzabkochung u. a.⁴²²

Hierher gehört die Reaktion von F. A. Atack⁴²³, die wir in der von H. Kraut und E. Wenzel beschriebenen Abänderung erwähnen. Eine 0,1%ige Lösung von Alizarinrot S wird zur fünffachen Menge der zu prüfenden, sauren oder neutralen Lösung gegeben, dann Ammoniak bis zur Rotfärbung hinzugefügt, aufgeköcht, abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert, endlich 2—3 Tage stehen gelassen. Bleibende Rotfärbung zeigt Aluminium an. Erdalkalien, Magnesium, Zink stören nicht, Kobalt ist in größerer Menge zu vermeiden, Eisen mittels Citronensäure in Lösung zu erhalten. Da es sich nicht um eine Mikroreaktion im engeren Sinne handelt, mögen obige Angaben genügen. Über Einzelheiten betr. Ausführung der etwas heiklen Reaktion vgl. Bottger, S. 264, Stock, Praetorius, Priess, B. 58 (1925) 1578. Die Übertragung in den Mikromaßstab steht noch aus. ‡

II Quantitatives. 1. Wägung als Oxyd nach J. Donau⁴²⁴. Fallung mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak, Erwärmen bis diese vertrieben ist, Filtrieren mittels des Filterschalchens, Waschen, Glühen, Wägen bei aufgelegtem Deckel. — Die Reinigung des Filterschalchens geschieht durch Schmelzen mit Bisulfat und gründlichem Waschen mit heißem Wasser. Die große Hygroskopizität der Tonerde kann durch Zutügen von Eisenoxyd sehr erheblich vermindert werden. Man setzt zu diesem Zweck eine gemessene Menge Eisenchloridlösung, deren Gehalt natürlich bekannt sein muß, vor der Fällung hinzu.⁴²⁴ 2. Colorimetrisch nach Atack.⁴²³

Chrom

I. Qualitatives. Das einfachste und oft ausreichende Mittel zur Identifizierung des Chroms bilden die bekannten Farben der Chromverbindungen (Boiaxperle, Soda-Salpeterschmelze). Für die Trennung von den Gruppennachbarn und für feineren Nachweis

⁴²¹ E. Schantl, Mch. II (1924) 174. — Die Arbeit wurde, was E. Schantl nicht zu erwähnen der Mühe wert fand, auf meine Veranlassung und in meinem Institut ausgeführt. Auch hat er es unterlassen sich vor der Veröffentlichung mit mir ins Einvernehmen zu setzen, wie dies sonst wohl üblich ist.

⁴²² Pernambukholzauszug von R. Canaval (Privatmitteilung), Patentblau von S. Keisermann, Kolloidchem. Beihefte I. 432 (1910). Blauholz von J. Lemberg, C. 1901, I, 278.

⁴²³ Fr. 58 (1919) 364, C. 1924 I, 2157. Über den Nachweis von Aluminiumspuren s. a. G. H. Petit, Journ. Pharm. et Chim. [7], 9 (1914) 66. Zit. nach Großmanns Fortschritte XI, 120 (1915/16).

⁴²⁴ Unveröffentlichte Versuche von A. Benedetti-Pichler. — Über Schwierigkeiten bei der Best. kleiner Al-Mengen s. R. Berg, C. 1917, I, 693.

kommt nur die Chromsaure in Betracht, für welche die folgenden Erkennungsformen erwähnt werden sollen

1 Silberbichromat $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wird aus salpetersaurer Lösung in der beim Silber beschriebenen Weise erhalten. Sind Chloride zugegen, so kocht man auf, filtriert und läßt über Kalk eindunsten. Bei Cr-Spuren ist Essigsäure an Stelle von Salpetersäure anzuwenden (Böttger, 1 c)

2 Benzidinblau. Die Lösung wird schwachsauer gemacht (oder bei Gegenwart von viel Säure mit Natriumacetat) und mit einem Kornchen salzsaurem Benzidin versetzt. Es entstehen lange feine Nadeln, meist buschlig und sternförmig gruppiert von violetter, dunkelblauer oder auch grünblauer Farbe, die den Nachweis von $0,01 \mu\text{g}$ Chrom gestatten⁴²⁵. Da sich einige andere Oxydationsmittel ganz wie Chromsaure verhalten, ist die Silberreaktion verlässlicher (vgl. Benzidin)

3 Von Feigl wird folgende Tüpfelreaktion beschrieben⁴²⁶

Ein Tropfen Versuchslosung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit Kalilauge getupfelt und hierauf über einer mit Brom gefüllten Flasche gerauchert, das gebildete Chromat kann mittels Bleiacetat nachgewiesen werden — Natürlich kann man auch auf dem Objektträger arbeiten

II. Quantitatives. Nur die Bestimmung als Chromoxyd ist erprobt, man kann es erhalten durch Fällung von Chromlösungen mit Ammoniak, wobei etwa wie bei Aluminium verfahren wird³²⁸, ferner durch Glühen von Chromaten von nicht hitzebeständigen Basen⁴²⁷ (Hg, organ. Basen)

Qualitative Prüfung eines Gemisches der Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom.

1 Da die Berlinerblaureaktion durch die Anwesenheit von Aluminium und Chrom nicht beeinträchtigt wird, kann ein kleiner Probetropfen der salzsauren Lösung ohne weiteres auf Eisen geprüft werden

2 Die weitere Prüfung geschieht nach Schoorl⁴²⁸, indem man den gemischten Niederschlag der Hydroxyde im Platintiegelchen trocknet und eine Minute lang auf dunkle Rotglut erhitzt. Dabei werden Chrom- und Eisenoxyd in verdünnter Salpetersäure schwerlöslich, während Aluminiumhydroxyd seine Löslichkeit annähernd beibehält. Wird daher danach mit 3%iger Salpetersäure in gelinder Wärme ausgezogen, so geht wesentlich das letztere in Lösung, jedenfalls ist das Verhältnis so sehr zugunsten des Aluminiums verschoben, daß nunmehr die Reaktion

⁴²⁵ Schoorls B, S 99, auch Behrens-Kley, M A 88

⁴²⁶ Mch I (1923) 18

⁴²⁷ Methoden S 268. Über Bariumchromat als Wageform vgl. Barium. Über Fällung als Mercurochromat und Wagung als Oxyd s. Strebing, Österr. Ch-Z 21 (1918) 75

⁴²⁸ Schoorls B 100

mit Kaliumhydrosulfat versucht werden kann. Bei der Prüfung mit Caesiumchlorid hute man sich vor einer Täuschung durch etwa auskrystallisierenden Caesium-Eisenalaun⁴²⁹

3 Der wesentlich aus Eisen- und Chromoxyd bestehende Rückstand wird mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen. Man bringt von jedem der beiden Salze ein Kornchen dazu, benetzt mit einem Tropfen Wasser, dampft ab und erhitzt eine Minute lang zum Schmelzen. Schließlich wird mit Wasser ausgezogen, mit Essigsäure sauer gemacht und auf Chromsäure geprüft.

Die Trennung gelingt bei den Verhältnissen $\text{Al} : (\text{Cr} + \text{Fe}) = 1 : (250 + 250)$ od. $\text{Al} : \text{Fe} = 1 : 500$ od. bei $\text{Cr} : (\text{Fe} + \text{Al}) = 1 : (500 + 500)$

Zink

I. Qualitatives. 1 Behrens⁴³⁰ gibt das Devillesche⁴³¹ Natriumzinkcarbonat $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8 \text{ZnCO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ als besonders charakteristisch an. Die (leider etwas launenhafte⁴³²) Reaktion kann auch angewendet werden, wenn andere Metalle, wie z. B. Cadmium oder Calcium zugegen sind. Schoorl empfiehlt, die Lösung mit überschüssiger Lauge zu versetzen und hierauf das feingepulverte Bicarbonat hinzuzufügen, man rührt gut um, ohne am Objektträger zu kratzen und läßt eine Weile stehen. Farblose Tetraeder, die leicht am Glase haften. Mangan darf nicht zugegen sein.

2 Charakteristisch, aber nicht sehr empfindlich ist der Nachweis als Zink-Thallium-o-Phthalat⁴³³. Man löst phthalsaures Ammonium in Wasser, sauert mit Essigsäure an und bringt an die eine Stelle des Tropfens die zu prüfende Substanz, an die andere ein Kornchen Thallionitrat. Es entstehen Plattchen von rhombischem und sechseckigem Umriss, welche stark polarisieren und gerade auslöschen.

3 Empfindlich und bei vorsichtiger Austufung charakteristisch ist die Fällung als Ferriocyanid $\text{Zn}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$. Man bringt in die stark verdünnte (z. B. 0,1%ige) salz- oder salpetersaure Lösung ein Kornchen rotes Blutlaugensalz und erhält kleine, gelbe Würfel. Konzentriertere Zinklösungen liefern einen unscheinbaren Staub⁴³⁴. Cadmium verhält sich wie Zink.

4 Die Reaktion von Bradley führt Bottger⁴³⁵ folgendermaßen aus: Ein Tropfen der neutralen Lösung wird mit einem

⁴²⁹ Schoorls B 96

⁴³⁰ Behrens-Kley, M. A 70

⁴³¹ Literatur etwa Gmelins Handb. 8. Aufl. 32, 290

⁴³² Schoorls B 104

⁴³³ Behrens-Kley, M. A 72. Die Verbindung scheint noch nicht analysiert worden zu sein.

⁴³⁴ Behrens-Kley, M. A 71. Vgl. Praktikum S. 105. Mit Kaliumkobalticyanid als mikrochem. Reagens sind hier Versuche im Gang.

⁴³⁵ Bottger, 293

kleinen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt und auf dem Wasserbad — nicht bis zur Trockne — eingedampft. Durchsichtige Würfel. Chromat- und Aluminiumion stören nicht, Manganion nur, wenn das Abdampfen zu weit getrieben wird. Kupfer stört und ist mittels Schwefelwasserstoff zu entfernen.

5 Bei der Überführung in Rinmanns Grün spielt die Dosierung eine wichtige Rolle, da, wie Zechner⁴³⁶ gefunden hat, sowohl ein Überschuß von Zink, wie ein Überschuß von Kobalt den Erfolg verderben können.

6 Aus Legierungen, z. B. Messing, ist Zink in der Regel durch Erhitzen in einer schwerschmelzbaren Capillare leicht auszutreiben. Das Sublimat besteht, wenn wenig Legierung vorliegt, wesentlich aus Oxyd. Ubrigens kann auch im Vakuum sublimiert werden. Der Rückstand, der z. B. Zinn enthalten kann, wird mit Salpetersäure behandelt (siehe Zinn) und die Lösung in zwei Teile geteilt, den einen benutzt man unmittelbar zur Tripelnitritreaktion, den anderen evtl. nach Zusatz von Bleiacetat.

II. Quantitatives. 1 Wägung als Oxyd nach J. Donau³²⁸. Die (schwefelsaure) Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure neutralisiert oder schwach angesäuert, nach vorherigem Zusatz von einem Tropfen einer verdünnten Sublimatlösung mittels Schwefelwasserstoff gefällt, nach längerem Stehenlassen filtriert und der Niederschlag mittels schwefelwasserstoffhaltigen Wassers gewaschen. Hierauf wird getrocknet und bei Luftzutritt gegluht. Um die Umwandlung des Sulfids ins Oxyd zu beschleunigen, bringt man den Niederschlag eine Weile in eine salpetersäurehaltige Atmosphäre. Die Versuche wurden mittels des Filterschalchens ausgeführt.

2 Elektrolytisch nach K. Neumann-Spallart⁴³⁷. Man benutzt den elektrolytischen Apparat von Fr. Piegl. Die Zinklösung wird im Elektrolysengefäß mit verdünnter Natriumlauge versetzt, bis das zuerst ausfallende Hydroxyd zu Zinkat gelöst ist. Überschüssige Lauge ist zu vermeiden. Die Kathode ist von der Bestimmung zu versilbern. Elektrodenspannung 4–5 Volt, Stromstärke „4–5 Amp.“⁴³⁸. Vor Einschaltung des Stroms wird die Lösung bis fast zum Sieden erhitzt, hierauf 10 Minuten lang elektrolysiert. Nach Abscheidung des Metalls taucht man die Kathode zuerst in Wasser, dann in Alkohol, schließlich in Äther. Endlich wird vorsichtig (hoch über der Bunsenflamme) getrocknet.

R. E. Lutz bestimmt kleine Zinkmengen mittels der grünen Fluoreszenz, welche Zinksalze bei Gegenwart von Urobilin zeigen.⁴³⁹ Weitere Methoden harren der Durcharbeitung. #

⁴³⁶ Praktikum S. 105.

⁴³⁷ Mch. II (1924) 157. S. a. Keilholz, C. 1922, II, 113; G. Bertrand und Mokrgnatz, C. 1924, I, 2459.

⁴³⁸ Bei 20 cm² Elektrodenfläche, wahrscheinlich Druckfehler im Original.

⁴³⁹ C. 1925, II, 1545.

Mangan

I. Qualitatives Das Manganion ist zwar durch eine Reihe von schönen mikrochemischen Reaktionen ausgezeichnet, man wird aber kaum nötig haben, eine andere anzuwenden als die Überführung in das Manganat mittels der oxydierenden Schmelze⁴⁴⁰. Dieser Nachweis wird so ausgeführt, daß man die Probe auf dem (flach geschlagenen) Platindraht oder schmalen Objektträger mit Natriumsuperoxyd zusammenschmilzt⁴⁴¹, die Reaktion ist noch neben der 200fachen Menge Zink möglich, wenn 0,5 µg Mangan vorliegen. Bei größeren Mengen steigt das Grenzverhältnis auf 1:1000. Für die Aufsuchung von Zinkspuren neben viel Mangan ist die Fällung mittels Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung nach bekannter Vorschrift anzuwenden⁴⁴². Chamot oxydiert in salpetersaurer Lösung mittels Natriumbismutat statt des sonst gebräuchlichen PbO_2 ^{442a}.

Als Krystallfällung wird Manganoxalat $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$ empfohlen⁴⁴³, bei der Prüfung auf Spuren bringt Schoorl die Probe zur Trockene setzt ein Körnchen Kaliumbioxalat zu und verflüssigt durch Anhauchen. Man erhält farblose Radspeichen (S. 24), die einzelnen Individuen zeigen gerade Auslöschung, Charakter d. Doppelbr. positiv⁴⁴⁴.

Für den Nachweis von Mangansuperoxyd unter dem Mikroskop wird man angesauerte Jodkaliumstärkelösung oder Wasserstoffsüberoxyd usw. verwenden.

II. Quantitatives Gewichtsanalytisch als Manganoxyduloxyd³²⁸ Fällung mit Schwefelammonium (etw. unter Zusatz von etwas Sublimat-säure Zink), Waschen mit schwefelammonhaltigem Wasser. Glühen bei Luftzutritt. Weitere Durcharbeitung erwünscht. ‡

An dieser Stelle sei bemerkt, daß Tananaeff^{444a} kürzlich ein Trennungsverfahren für die Elemente Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Al, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zn, Cd angegeben hat. Wir begnügen uns mit dem Hinweis, dasselbe gilt von der K. Zepf'schen Methode^{444b}.

§ 46. Die Ionen der Erdalkalimetalle Barium, Strontium, Calcium.

Barium

I. Qualitatives. I. Recht charakteristisch ist das Bariumfluorosilicat $BaSiF_6$ ⁴⁴⁵. Man erhält es am besten aus einer essigsäuren Lösung, die man mit einem Körnchen Ammonium-

⁴⁴⁰ Vgl. auch Dennstedt B. 44 (1911) S. 15.

⁴⁴¹ Unveröffentlichte Beobachtungen von Fr. Vetter.

⁴⁴² Schoorls B. S. 110.

^{442a} Chem. Microscopy 408 S. a. M. 28 (1907) 829.

⁴⁴³ Haushofer S. 96.

⁴⁴⁴ Auch cyanursäures Ammon und Natriumalicyclat sind u. a. als Reagenzien vorgeschlagen worden. J. B. Menke C. 1918 II. 607 bzw. van Zijp C. 1921, IV, 226.

^{444a} Fr. 67 (1925) 162.

^{444b} C. 1923, IV, 4.

⁴⁴⁵ Haushofer, S. 18, Behrens-Klev. M. A. 59.

fluorosilicat versetzt. Erscheint der Niederschlag zu schnell und infolgedessen pulverig, so wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, aufgekocht und ruhig stehen gelassen. Noch besser ist vorsichtiges Eindunsten auf einem lauwarmen Wasserbad bis die erste Krystallisation einsetzt. Die Krystalle sind spitze Rhomboeder, sie erinnern an Wetzsteine und Gipsformen und sind oft zu Buscheln, Sternen und Stachelkugeln gruppiert. Das Individuum besitzt gerade Auslöschung und zeigt schwache Additionsfarben in der Längsrichtung. Leider wird diese schöne Reaktion durch die Gegenwart z. B. der 5fachen Menge von Calcium oder Strontium sehr beeinträchtigt⁴⁴⁶.

2 Bariumsulfat kann in guten Krystallen erhalten werden, wenn man es aus konzentrierter Schwefelsäure umkrystallisiert⁴⁴⁷. W. Bottger⁴⁴⁸ empfiehlt Abdampfen nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure, bis das zuerst ausfallende Sulfat als Hydrosulfat in Lösung gegangen ist. Wenn es an Säure fehlen sollte, schleppt man vom Ungelosten ab oder gibt nach dem Erkalten noch ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhitzt von neuem. Man erhält nach dem Abkühlen Sägebockformen, rechteckige Tafelchen, Dolch-, Kreuzformen und Wetzsteine. Strontium darf nicht zugegen sein, da die Verschiedenheiten in den Dimensionen der Krystalle als unterscheidendes Merkmal nicht ausreichen.

II Quantitatives Bestimmung als Sulfat^{328, 449}. Man fällt in der Hitze mit zehnfach verdünnter, heißer Schwefelsäure, erwärmt längere Zeit auf 60–70° und läßt sechs Stunden stehen. Waschen mit heißem Wasser, Trocknen, Glühen (Rotglut), Wägen. Soll der Niederschlag aus dem betr. Gefäß entfernt werden, so ist evtl. heiße, konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel anzuwenden. — Als Chromat⁴⁵⁰. Fällung der ursprünglich neutralen, dann mit etwas Essigsäure versetzten Lösung bei Siedehitze mittels Ammonchromat ($\text{NH}_4\frac{1}{2}\text{CrO}_4$), Waschen mit heißem Wasser, schwaches Glühen.

Strontium

I Qualitatives Strontium gehört wohl zu den Metallen, für deren einwandfreien mikrochemischen Nachweis hervorragend charakteristische Merkmale fehlen. Man wird namentlich bei Anwesenheit von Barium gut tun, den Befund mittels des Spektroskops zu kontrollieren⁴⁵¹.

1 Reine Strontiumlösungen geben eine schöne Krystallfällung mit Kaliumchromat (K_2CrO_4). Schoorl bringt die Probe zur Trockene, verflüssigt durch Anhauchen und versetzt mit einer 10%igen Lösung des Kaliumsalzes. Die Krystalle, Strontiumchromat SrCrO_4 , sind entweder

⁴⁴⁶ Schoorls, B, S 114

⁴⁴⁷ Haushofer, S 16, O. Lehmann, Mol-Physik I, 400

⁴⁴⁸ Bottger, 295. Vgl. noch G. Deniges, Bl. d. trav. d. l. soc. d. pharm. d. Bordeaux, 1920, Praktikum 112

⁴⁴⁹ Emich und Donau, M 30 (1909) 752

⁴⁵⁰ E. Gartner, M 41 (1920) 477, vgl. Treadwell, Anal. Chem. II (1911) 65

⁴⁵¹ Empfindlichkeit Flammenspektrum 3×10^{-5} mg, Funkenspektrum 10–8 mg Sr. Vgl. z. B. Gange, Lehrb. d. angew. Optik (Braunschweig 1886) S. 233

Nadeln, die teils einzeln, teils zu Garben (Hanteln) gruppiert erscheinen, oder aber auch kurze, dicke Prismen von hexagonalem Habitus, oder zu X-Formen oder Sternen verwachsen. Essigsäure löst sie leicht auf. Durch die Gegenwart von Calcium wird die Schönheit der Reaktion beeinträchtigt, dagegen stört die Anwesenheit von Barium wegen der pulverigen Beschaffenheit seines Chromats nur bei starkem Vorwalten dieses Ions⁴⁵². Bei Gegenwart von viel Kaliumchromat lagern sich die Nadeln in sechsseitige Saulchen, Leisten und Scheibchen um⁴⁵³.

2 Strontiumsulfat kann wie Bariumsulfat kristallisiert erhalten werden, die Krystalle sind nach Behrens etwa viermal so groß, neben den Kreuzformen erscheinen rhomboidal umgrenzte Plattchen als vorwiegende Gestalten. Über den Nachweis von Coelestin neben Schwerspat s. Lembergs Untersuchung⁴⁵⁴.

II Quantitatives. Fällung als Karbonat⁴⁵⁵

Calcium

I. Qualitatives. 1 Nachweis als Sulfat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Haushofer raucht die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure ab, digeriert mit Wasser und läßt einen Tropfen der evtl. abgezogenen Lösung eindunsten. In der Regel wird es genügen, der zu prüfenden Lösung ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder etwas Natriumsulfat (0,1%ige Lösung) zuzusetzen und die Probe eine Weile sich selbst zu überlassen.

Aus konzentrierten Lösungen erhält man Nadelbuschel aus verdünnten gut ausgebildete Krystalle, bei welchen zur Kontrolle Winkelmessungen vorgenommen werden können. Man wird den spitzen Winkel der rhomboidal umgrenzten Krystalle entweder gleich 53° (häufiger Fall) oder gleich 66° oder endlich gleich 28° finden. Zwillinge sind an dem einspringenden Winkel kenntlich, der in der Regel 104° beträgt, seltener wird man 70° oder 130° messen. Zum Umkrystallisieren des Gipses dient verdünnte Essigsäure. Löst man Gips in konzentrierter heißer Schwefelsäure so erscheint nach dem Erkalten das wasserfreie Salz (Anhydrit) in kurzen rhombischen Prismen oder auch in Buscheln und Garben. Über den Nachweis von natürlichem Anhydrit neben Coelestin vgl. J. Lemberg l. c.

Zur weiteren Kontrolle kann man die Mutterlauge absaugen und einen Tropfen Seignettesalz- (oder Natriumtartrat-) Lösung hinzutügen. Der Gips löst sich auf und nach kurzer Zeit kristallisiert das weinsäure Salz in kurzen dicken Prismen aus (die man durch Berührung mit verdünnter Schwefelsäure natürlich wieder ganz oder teilweise in das Sulfat zurückverwandeln kann)⁴⁵⁵. Barium und Strontium geben zwar ähnlich kristallisierende Tartrate, die Umwandlung der Sulfate in dieselben gelingt aber auf dem angegebenen Weg nicht.

Die Gipsreaktion wird beeinträchtigt durch einen Überschuß von starken Säuren, ferner durch die Gegenwart von Aluminium, Chrom, Eisen, Borsaure und durch eine große Menge von Alkalisalzen. — Bemerkenswert ist noch die Löslichkeit des Gipses in citronensäurem Ammonium⁴⁵⁶ (aus 30 g Citronensäure und 32,5 g

⁴⁵² Vgl. auch Autenrieth, B. 37 (1904) S. 3882.

⁴⁵³ Heinze, Bottger 297.

⁴⁵⁴ C. 1901, I, 278.

⁴⁵⁵ Behrens-Klev, M. A. 49.

⁴⁵⁶ Anwendung auf mikrochem. Mineralanalyse J. Lemberg l. c.

Ammoniumsuesquicarbonat in 40 g Wasser, die Mischung wird bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erwärmt und danach auf 150 cm³ verdunnt)

2 S Keisermann⁴⁵⁷ benutzt zum Nachweis des Kalks in Portlandzementen eine alkoholische Lösung von Anthrapurpurin, welche Kalk und „kalkhaltige Stoffe“ kräftig anfarbt (Unter diesen sind solche zu verstehen, die, wie Calciumaluminat oder -silicat leicht Hydroxyd abspalten) Kieselsäure bleibt ungefärbt

3 Aus der großen Zahl weiterer Calciumreaktionen (vgl Tabelle S 128) seien hervorgehoben Die Fällung in 50⁰/₁₀₀ alkoholischer Lösung mittels Ammonferrocyanid nach Feigl und Pavelka und der Nachweis als Gay-Lussit Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O

II. Quantitatives. 1 Wägung als Oxyd³²⁸ nach vorhergehender Fällung als Oxalat 2 Wägung als Sulfat, erhalten durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure nach Pregl in der Mikromuffel⁴⁵⁸ 3 Wägung als Oxalat CaC₂O₄·H₂O Fällung in bekannter Weise⁴⁵⁹, Filtration mittels des Filterstabschens⁴⁶⁰, Trocknen bei 110⁰ 4 Nephelometrisch nach Feigl und Pavelka⁴⁶¹

5 Bestimmung von Calcium neben Magnesium (A Benedetti-Pichler³⁸⁷) Das Calcium wird mittels Ammonoxalat nach Th W Richards, Ch F McCaffrey und H Bisbee gefällt und als Oxalat wie oben gewogen, im Filtrat fällt man das Magnesiumammoniumphosphat nach R Schmitz Einzelheiten im Original 6 Über die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Blut und Aschen siehe die ziemlich umfangreiche Literatur⁴⁶²

⁴⁵⁷ Kolloidchemische Beihefte I, S 423 S a M M Sampson, C 1926, I, 990 Hier seien noch einige weitere Arbeiten erwähnt, die die Mikrochemie von Zement, Glas und Porzellan betreffen Rankin, C 1916, II, 960, Bates, Journ Franklin Inst 193 (1922) 289, Sack, Tonindustr-Ztg 41 (1917) 227, 238, Endell, Zement, 1918, Nr 49—51, 1919, 29—31, C 1920, IV, 39, 1921, IV, 114, v Glasenapp, C 1923, II, 179, Kuhl, Zement 9 (1920) 489, Klein, C 1917, I, 978, Zschimmer, C 1918, I, 579, H Ambronn, Tonindustr-Ztg 33 (1909) Nr 28, Koll-Ztschr VI (1910) Heft 4

⁴⁵⁸ O M 160

⁴⁵⁹ Treadwell, Quant Anal II (1911) 61, Fresenius, Quant Anal I (1903) 157,

⁴⁶⁰ H Hausler, Fr 64 (1924) 361

⁴⁶¹ Mch II (1924) 85

⁴⁶² Hoppe-Seyler-Thiertfelder S 658, 826, 828, 829 Aus den letzten Jahren erwähnen wir Mestrezat, C 1924, II, 378, Lieb und Loewi, Pflügers Arch 173 (1918) 152, De Waard, C 1919, IV, 1032, Dienes 1919, IV, 524, Kramer und Mitarbeiter, 1920, IV, 599, 1921, IV, 401, 1923, IV, 766, Halverson und Bergeim, 1921, IV, 629, Clark, 1922, II, 1156, Jansen, 1918, I, 869, s hierzu 1922, II, 113, Dienes, Mariot und Howland (s Mg), Laidlaw und Payne, 1922, IV, 1159, Lyman, 1917, II, 772, Holker, 1922, II, 355, Rona und Kleinmann, 1923, IV, 83 (Nephelometrisch) S a noch C 1926, I, 451, 742, 990, 1239, 1475

Qualitative Prüfung eines Gemisches der Carbonate von Barium, Strontium und Calcium⁴⁶³.

Da es sich bei unseren Betrachtungen stets auch um die Auffindung von Spuren handelt, hat man zu berücksichtigen, daß die Fällung der in Rede stehenden Carbonate durch die Gegenwart von viel Ammonsalzen beeinträchtigt wird. Es kann deshalb angebracht sein, diese zunächst durch Eindampfen und Glühen zu vertreiben und sich notigenfalls unter Zuhilfenahme von einer Spur Saure eine klare Lösung zu bereiten.

1 Von dieser wird zunächst ein Tropfenchen mittels Ammonoxalat und Ammonsulfat geprüft. Entsteht nach längerer Zeit während der man die Probe mit einem Uhrglaschen bedeckt hält, eine Trübung, so sind Barium, Strontium oder Calcium vorhanden. Das weitere Verfahren richtet sich nach dem Befund von 2.

2 Ein anderer Tropfen wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit einem Körnchen Natriumphosphat auf Magnesium geprüft. Entstehen die später zu beschreibenden Krystalle von Ammonmagnesiumphosphat, so ist Zusatz von Ammonsalzen erforderlich. Es wird also in diesem Fall Chlorammon und Ammoniumcarbonat hinzugefügt (im Gegenfall bloß das letztere) und der wie üblich behandelte Niederschlag gesammelt, gewaschen und in Essigsäure gelöst.

3 In der sauren Acetatlösung kann Barium gesucht werden, indem man sie mit Kaliumbichromat versetzt und eine Minute lang kocht, entsteht ein Niederschlag, so ist die Gegenwart von diesem Ion erwiesen. Man zentrifugiert und prüft die Fällung etwa durch Auflösen in Salzsäure und Alkohol Abdampfen und Zusatz von Kieselfluorammonium — Entsteht mit Bichromat kein Niederschlag, so wird Natriumacetat zugefügt und nochmals aufgekocht, bildet sich auch jetzt keine Trübung, so kann die Abwesenheit von Barium als erwiesen gelten. Entsteht eine Trübung, so ist sie in der eben angegebenen Weise zu prüfen.

4 Ist Barium gefunden worden, so kann das Filtrat vom Bariumchromat mit Ammoniumcarbonat gefällt werden. Man zentrifugiert, wäscht die Carbonate, löst in Salpetersäure, dampft ab, zuletzt einmal unter Zusatz von Alkohol, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, extrahiert mit absolutem Alkohol und hat Calcium in der Lösung und Strontium im Rückstand, die beide nach bekannten Methoden identifiziert werden.

Der Nachweis ist noch möglich bei dem Grenzverhältnis $\text{Si} : \text{Ca} = 1 : 10\,000$, wenn 0,1 mg Strontium vorhanden ist.

5 Um Spuren von Calcium aufzusuchen, wird das Gemisch der Acetate mit einem Überschuß von Schwefelsäure abgedampft, schwach gegluht, mit Wasser ausgezogen und unter Zusatz von

einer Spur Essigsäure eingedunstet. Im Rückstand sucht man nach Gipskrystallen.

6 Behrens⁴⁶⁴ trennt Bariumsulfat und Strontiumsulfat durch Auskochen mit Salzsäure (1,12), welche wesentlich das letztere auflöst und in quadratischen und rechteckigen Formen auskrystallisieren läßt.

Quantitative Trennungen innerhalb der Gruppe sind noch nicht ausgearbeitet worden, wenn man von der Trennung Ba-Sr mittels Kieselfluorwasserstoff⁴⁶⁹ absieht. Über Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander s. o. bei Calcium.

§ 47. Die Ionen der Restgruppe Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Magnesium

I. Qualitatives. 1. Zur Kennzeichnung des Magnesiums dient das Ammoniummagnesiumphosphat⁴⁶⁵ $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das bei Abwesenheit von anderen Ionen (z. B. von Mangan, Kobalt, Nickel) den eindeutigen Nachweis gestattet. Die Ausführung der Reaktion wird in sehr verschiedener Weise empfohlen. Man versetzt z. B. mit etwas Chlorammon, fügt Ammoniak hinzu (oder rauchert den Tropfen über einem mit Salmiakgeist gefüllten Fläschchen, das aber zu anderen Zwecken nicht verwendet werden soll) und bringt endlich ein Körnchen Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) in die Lösung. Starkverdünnte oder starksaure Lösungen erhalten keinen Salmiakzusatz. Vielfach wird das Erwärmen des Probetropfens empfohlen⁴⁶⁶. Verdünnte Lösungen sind konzentrierten weitaus vorzuziehen⁴⁶⁷. In unmittelbarer Nähe des Phosphats entstehen dendritische Krystalle, in größerer Entfernung stets auch besser ausgebildete Formen, namentlich sechsstrahlige Sterne, X-förmige Gestalten und Sargdeckel⁴⁶⁸. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an, sind sehr schwach polarisierend und in ihrem Brechungsvermögen von dem der Lösung nicht sehr verschieden (daher Beobachtung mit kleiner Blendenöffnung!). Kalium und Natrium stören nicht, wenn sie in 250facher Menge gegenüber dem Magnesium vorhanden sind (Schoorl — Bei Gegenwart von Lithium, auf das wir hier nicht Rücksicht nehmen, muß das Magnesium mittels Bariumhydroxyd abgeschieden werden). Calcium kann man übrigens notigenfalls durch Zusatz von Citronensäure unschädlich machen, wenn seine Menge die des Magnesiums nicht um mehr als das 50fache übersteigt (Schoorl). Vermutet man, daß das Phosphat Mangan

⁴⁶⁴ Schoorls B, S 147, Behrens-Kley, M A 61, woselbst auch eine mikrochem. Trennungsmethode beschrieben ist, die von der Reduktion der Sulfate zu Sulfiden Anwendung macht.

⁴⁶⁵ Behrens-Kley, M A 42.

⁴⁶⁶ Z. B. von Streng, auch in Schoorls B, S 10. Vgl. Bottger, 303.

⁴⁶⁷ O. Richter l c S 3.

⁴⁶⁸ Haushofer, S 92. S a Kunz-Krause, Fr 67 (1925) 301.

enthalte, so fugt man Wasserstoffsuperoxyd zur Probe, wodurch gegebenenfalls Braunfärbung der Krystalle hervorgerufen wird (Bottger, 1 c)

² Eine weitere empfindliche Reaktion ist die F L Hahnsche Probe⁴⁶⁹ Man löst 10–20 mg 1 2 5 8-Tetraoxvanthrachinon (Chin-alizarin, Alizarin-Bordeaux, Bezugsquelle E Merck, Darmstadt) in 100 cm³ Alkohol und setzt einige Tropfen von diesem Reagens zu der auf Magnesium zu prüfenden Lösung Zum Vergleich verdünnt man dieselbe Menge Farbstofflösung mit der entsprechenden Menge Wasser Falls die Lösung jetzt sauer sein sollte (was man an der gelbroten Farbe erkennt), wird bis zum Umschlag nach violett tropfenweise doppeltnormale Natron-lauge (oder Ammoniak) hinzugefügt, dann noch etwa ein Viertel oder die Hälfte des nun vorhandenen Volumens Die Gegenwart von Magnesium verrät sich durch das Auftreten einer kornblumenblauen Färbung, die besonders deutlich gegen einen silberglänzenden Hintergrund (Aluminiumbronze) erkennbar ist 1 µg Mg im cm³ gibt eine gut wahrnehmbare Reaktion

II. Quantitatives. 1 Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat^{328, 357, 449 460, 462} Die Fällung wird nach bekannten Vorschriften ausgeführt Man versetzt die saure Lösung, die etwas Methylrot enthält, im Porzellantiegel (10–12 g Inhalt) mit 1 cm³ 5⁰/₁₀iger Natriumphosphatlösung und erhitzt auf dem Asbestdrahtnetz bis nahe zum Kochen, nun fugt man erst tropfenweise so lange 10⁰/₁₀iges Ammoniak hinzu, bis der Indikator umschlägt Hierauf werden noch 2–3 cm³ Ammoniak zugesetzt Der Tiegel wird etwa unter einem Glassturz 12 Stunden stehen gelassen Man filtriert mittels z B eines Quarzfilterstabchens, wäscht mit 3⁰/₁₀igem Ammoniak, trocknet (z B bei 120⁰) und glüht erst bei Dunkelrotglut im elektrischen Tiegel- oder Muffelofen, später steigert man die Temperatur auf etwa 1000⁰ Eine geringe Graufärbung beeinflusst das Resultat nicht merklich 2 Über Bestimmungen in Blut vgl unter Calcium und auch das Schrifttum⁴⁷⁰

Kalium

I Qualitatives. Der Nachweis des Kaliums geschieht durch Uebersättigung in das Chloroplatinat K₂PtCl₆, indem man das zu prüfende Tropfenchen mit einem Tropfenchen 10⁰/₁₀igem Wasserstoffplatinchlorid versetzt⁴⁷¹ Die Konzentration soll so gewählt sein, daß der Niederschlag nicht augenblicklich entsteht die Lösung ist daher evtl zu verdünnen Man hute sich, Impfstellen zu erzeugen

Kaliumchloroplatinat bildet sattgelbe Oktaeder des tesseralen Systems, die stark lichtbrechend und glänzend sind Verzernte Formen sind häufig und zeigen meist sechseckigen Umriss Alkohol

⁴⁶⁹ Zit S 132 (Tabelle) S a Eisenlohr Fr 67 (1925) 300

⁴⁷⁰ Hirth, C 1923, II, 1099, Marriott u Howland 1921, IV, 628, Bloor, 1919, II, 396, Denis, 1920, IV, 114, Gadiant Mch I (1923) 60

⁴⁷¹ Behrens-Kley, M A 26

vermindert bekanntlich die Löslichkeit, Säuren vermehren sie und sind deshalb in passender Weise, z B durch Zusatz von Natrium- oder Magnesiumacetat unschädlich zu machen

Daß die Reaktion die Abwesenheit von Ammonsalzen voraussetzt, versteht sich von selbst Ebenso ist etwa vorhandenes Jodion zu entfernen, z B durch Abrauchen mit etwas konzentrierter Salpetersäure Die Prüfung des Reagens auf Kaliumspuren (Eindunsten eines Tropfens) soll nicht unterlassen werden

Um Kalium in Silicatmineralien nachzuweisen, verfährt man nach H Behrens⁴⁷² wie beim Aluminium angegeben, nur werden die Schliffe (s S 164) nicht in Ammoniak, sondern in eine konzentrierte Lösung von „Platinchlorid“ eingelegt, der man ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt hat Nach einer halben Stunde spült man mit Weingeist ab Die Kaliummineralien erscheinen mit gleichmäßig staubiggelbem Überzug von Chloroplatinat versehen Wegen der starken Lichtbrechung, die das Chloroplatinat auszeichnet, erscheinen die Präparate im durchfallenden Licht meist ziemlich dunkel, eignen sich deshalb auch nicht sehr zur Projektion Auf die Methode von Macallum sei verwiesen⁴⁷³

II. Quantitatives. 1 Bestimmung als Kaliumchloroplatinat⁴⁷⁴
Die Behandlung erfolgt nach bekannter Vorschrift⁴⁷⁵, der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 160° gewogen, das Gewicht des Kaliums ergibt sich durch Multiplikation mit 0,1604

2 Besonders wichtig ist die Kaliumbestimmung als Sulfat durch Abrauchen mit Schwefelsäure Dabei sind die im Kapitel „Rückstandsbestimmungen“ angeführten Maßregeln (§ 24) zu beachten

3 Für die Trennung Kalium-Natrium hat Benedetti-Pichler ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem das erstere Ion als „Kobaltgelb“ gefällt wird³⁸⁷ Einzelheiten im Original

4 Über die Bestimmung von Kalium und Natrium in Blut vgl die Literatur^{476 a}

Natrium

I Qualitatives. 1 Der mikrochemische Nachweis des Natriums geschieht in der Regel als Natriumuranylacetat $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ Man löst Uranylacetat in der 10fachen Menge stark verdünnter Essigsäure und bringt von diesem (vorzeitig zu haltenden) Reagens ein Tropfchen auf den zu prüfenden Salzlückstand Die Kristalle der Erkennungsform bilden gelbe tesserale Tetraeder mit grüner Fluoreszenz und gestatten den sicheren Nachweis von 0,1 µg Natrium Der Parallelversuch mit dem Reagens soll nicht unterlassen werden, da es mit der Zeit aus dem Aufbewahrungsgefäß Spuren von Natrium aufnimmt⁴⁷⁶ Nach Schoorl und

⁴⁷² Behrens-Kley, M A 311

⁴⁷³ S S 130 Über K-Nachw als Pikrat s Patschovsky, B d D Bot Ges 1925, 489

⁴⁷⁴ Hausler, l c Auch Emich u Donau, Donau, Gartner haben Bestimmungen des Kaliums als Chloroplatinat ausgeführt, l c

⁴⁷⁵ Treadwell, Analyt Ch II, 38

^{476 a} Hoppe-Seyler-Thierfelder, 826

⁴⁷⁶ Die chemischen Fabriken bringen Na-freies Reagens in den Handel, ich hebe es in einem Quarzglaschen auf

Lenz⁴⁷⁷ ist Uranylammoniumacetat ein besseres Reagens als Uranylacetat, da es sich im feingepulverten Zustande so rasch auflöst, daß man es in fester Form anwenden kann. Es wird also in der gewöhnlichen Art in den Rand des Probetropfens gebracht und ruft dann bei einer Natriumkonzentration von 1 : 1000 unmittelbar, bei einer solchen von 1 : 2000 nach einer Minute die Entstehung der charakteristischen Tetraeder hervor. Die Empfindlichkeitsgrenze fanden die Autoren bei dieser Arbeitsweise ebenfalls bei 0,1 µg Natrium.

Kalium stört die Reaktion, wenn es in mehr als der doppelten Menge gegenüber dem Natrium anwesend ist. Magnesiumsalze bewirken eine wesentliche Veränderung im Verlauf der Reaktion, (die auch zum Nachweis des Natriums vorgeschlagen worden ist) und sollen vorher entfernt werden.⁴⁷⁸

2 Natriumchloroplatinat bildet trikline, orangegelbe plattenförmige Krystalle (s. S. 24), welche recht charakteristisch, aber ziemlich hygroscopisch sind.

Gelegentlich sind auch die Wismut-Doppelsulfate von Kalium und Natrium zu deren Nachweis empfohlen worden.

II. Quantitatives. 1. Zunächst kommt die Rückstandsbestimmung als Sulfat in Betracht, bezüglich welcher wir auf Kalium verweisen. 2. Andere Mikromethoden sind hauptsächlich zu physiologischen Zwecken ausgearbeitet worden. So fallen Kramer und Tisdall, sowie H. Müller und Balint auch Richter-Quittner das Natrium als Pyroantimonat, das dann entweder gewogen oder titrimetrisch bestimmt wird. Auch in Form einer Caesiumwismutverbindung $6\text{NaNO}_3 \cdot 9\text{CsNO}_3 \cdot 5\text{Bi(NO}_3)_3$ kann die Fällung vorgenommen werden (Ball). E. Tschopp, der sich dieser Bestimmungsform bedient⁴⁷⁸, hat eine titrimetrische Mikro-, eine Halbmikro- und eine colorimetrische Methode angegeben. Einzelheiten im Original.

Ammonium

I. Qualitatives. Der Nachweis des Ammoniums geschieht durch Überführung in freies Ammoniak, das mittels „Platinchlorid“ oder Neßlerschem Reagens⁴⁷⁹ identifiziert wird. Die Probe wird neben die genannten Reagenzien auf den Objektträger gebracht, mit etwas Lauge versetzt und mit einem gut passenden Uhrglas bedeckt. Bequemer arbeitet man in der Gaskammer.⁴⁸⁰ Man be-

⁴⁷⁷ Tr. 50 (1911) 263.

⁴⁷⁸ Organische Verbindungen können auch stören. In konzentrierten Lösungen von Na-Lactat erhält man z. B. keine Fällung; erst bei entsprechender Verdünnung stellt sie sich ein. Man wird also sicherheitshalber organische Beimengungen durch schwaches Glühen unschädlich machen. — Vgl. auch Bottger S. 310.

^{478a} Helv. chim. acta, VIII (1925) 893, daselbst auch die zugehörige Literatur.

⁴⁷⁹ Darstellung nach Fresenius, Qual. Analyse 17. Aufl. S. 123. 3,5 g KJ u. 1,5 g HgCl_2 mit 80 g H_2O unter Rühren zum Sieden erhitzen, dann kalt ges. HgCl_2 -Lösung tropfenweise zusetzen, bis bleibender Niederschlag entsteht. Zufügen von 16 g KOH (od. 12 g NaOH) verdünnen auf 100 cm³, Zusatz von etwas HgCl_2 , Absetzen lassen, klare gelbl. Lösung verwenden.

⁴⁸⁰ Über den Ammoniumnachweis als Urotropin nach van Zijp, Martini u. a. vgl. z. B. C. 1918, I, 773, 1921, II, 96 u. Tabellen.

achte, daß gewisse Ionen, z B Hg, aus der Lösung entfernt werden müssen, falls sich nicht Spuren von Ammoniumverbindungen der Entdeckung entziehen sollen. Über das Sichtbarmachen von „Nebeln“ vgl bei Nicotin

II. Quantitatives. Die Bestimmung von Ammoniak geschieht nach den für die organische Mikroanalyse ausgearbeiteten Methoden (§ 54) — Einen einfachen Apparat zum Austreiben des Ammoniaks hat u a Yovanovich angegeben⁴⁸¹

Qualitative Prüfung auf Magnesium-, Kalium- und Natriumionen.

1 Magnesium ist aus der von Ammonsalzen befreiten Lösung mittels Barytwasser auszufallen. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in wenig Salzsäure gelöst und durch Ueberführung in das Ammondoppelposphat identifiziert. Das mit dem Magnesiumsalz zugleich ausfallende Bariumphosphat bildet kleine, kugelige Aggregate, welche die Auffindung des ersteren nicht wesentlich behindern, übrigens kann dem Magnesiumnachweis natürlich auch eine Abscheidung des Bariums nach bekannten Methoden vorausgehen.

2 Das Filtrat vom Magnesiumhydroxyd wird durch Einleiten von Kohlendioxyd vom Baryt befreit, aufgekocht, filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht (Aus dem Rückstand, von dem wir voraussetzen wollen, daß er aus Chloriden besteht, konnte Lithium durch Alkohol ausgezogen werden). Die weitere Behandlung ist je nach den relativen Mengen der beiden Alkalimetalle eine verschiedene.

3 In vielen Fällen wird man mit „Platinchlorid“ als einzigem Reagens auskommen. Kaliumchloroplatinat krystallisiert zuerst aus, man zieht eventuell ab und läßt nun weiter eindunsten, worauf das Natriumsalz ebenfalls erscheint.

4 Zum Nachweis von Kalium neben viel Natrium kann ersteres vorteilhaft als Kaliumkobaltinitrit abgeschieden werden. Man mischt Kobaltnitrat, Natriumnitrit und Essigsäure⁴⁸² und bringt die klare Lösung mit der zu prüfenden Probe zusammen, hat sich nach einigen Stunden ein gelber Niederschlag gebildet, so kann er etwa durch schwaches Glühen, Ausziehen mit Salzsäure und Versetzen mit Platinlösung weiter geprüft werden.

5 Ist umgekehrt wenig Natrium neben viel Kalium aufzusuchen (Grenzverhältnis etwa 1 : 100), so wird letzteres mit Weinsäure und Alkohol gefällt. Zur Trennung dampft man nach jedesmal erneutem Alkoholzusatz wiederholt a d Wasserbad ab,

⁴⁸¹ Bull. Soc. Chim. biol. VII (1925), 65. NH₃-Best. i. Blut. C 1926, I, 1466.

⁴⁸² Das Rezept lautet: 20 g Co(NO₃)₂, 35 g NaNO₂, 10 cm³ Essigsäure, verd. auf 75 cm³. Bis zu völliger Klärung stehen lassen, gut verschlossen aufbewahren! Macallum, C 1923, IV, 281.

benetzt schließlich mit Alkohol und dampft wieder ab (behufs möglichst vollständiger Umsetzung des Kaliums in das Tartrat, Schoorl) Nun wird das Natriumtartrat nebst der überschüssigen Weinsäure mit Alkohol ausgezogen, die Lösung an d Platinloeffel eingedampft, vorsichtig gegluht, mit Salzsäure aufgenommen, wieder zur Trockene gebracht und endlich mit Uranlösung geprüft

Die zu diesem Versuche erforderliche natriumfreie Weinsäure stellt Schoorl dar, indem er die konzentrierte wässrige Lösung wiederholt mit Äther ausschüttelt, wobei nur reine Weinsäure in diesen übergeht

Anmerkungen 1 Man konnte vom Standpunkt der Empfindlichkeit, Sicherheit und Bequemlichkeit der Reaktionen Bedenken tragen, die Alkalimetallionen überhaupt in der mikrochemischen Analyse zu behandeln, da die Spektralreaktionen in diesen Richtungen kaum etwas zu wünschen übrig lassen Hierzu ist zu bemerken, daß die Spektralreaktionen von einem sehr verschiedenen Grade von Empfindlichkeit sind, also schwer eine Schätzung der Mengen erlauben, ferner, daß sie nur vergängliche Bilder liefern (wenn man nicht Photographien anfertigt), während man beim mikrochemischen Arbeiten leicht Dauerpräparate herstellen kann, und endlich, daß es ein begreiflicher Wunsch des Mikrochemikers ist, seine Methoden möglichst allgemein anwendbar zu machen Für gewisse Fälle, z B für die seltenen Alkalimetalle wird man ja trotzdem die Spektroskopie meist vorziehen⁴⁸³ Was die hierzu notwendigen Behelfe betrifft, so wird mindestens ein einfaches Spektroskop im chemischen Laboratorium niemals fehlen, wer den mikrochemischen Methoden weitergehendes Interesse entgegenbringt, wird vielleicht über ein Spektraloкуляр verfügen, welches natürlich auch die Prüfung gefärbter Flammen gestattet

2 Die Prüfung auf Ammonium ist mittels der „ursprünglichen Lösung“ bzw mittels des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag in der schon angegebenen Weise vorzunehmen

II. Anionen.

Im folgenden sollen nur solche Saurereste berücksichtigt werden, welche nicht schon, wie Arsen- oder Chromsäure, bei den Kationen vorgekommen sind Da eine speziell mikrochemische Trennungsmethode für die sämtlichen Anionen bisher nicht ausgearbeitet worden ist, müssen wir uns wesentlich mit einer Aufzählung der Einzelreaktionen begnügen Es wird im allgemeinen nicht schwer sein, die für jeden speziellen Fall etwa notwendigen Trennungen an der Hand eines guten Lehrbuchs der qualitativen Analyse mit entsprechend kleinen Mengen durchzuführen⁴⁸⁴

Die Gruppierung der Anionen ist der Fresenius'schen Anleitung entnommen, nur sind die organischen Säuren weggelassen

§ 48. Erste Gruppe Die Ionen SO_4 , PO_4 , BO_3 , F , CO_3 , SiO_3

I. Qualitatives 1 Die Sulfate werden durch Übertuhrung in Gips nachgewiesen, als Reagens dient Calciumacetat Die

⁴⁸³ Über den Nachweis von Rubidium und Caesium als Goldsilbertripelsalze s Bayer, M 41 (1920) 223, Emich, M 46 (1925) 261, J Vogel daselbst 265 ⁴⁸⁴ Vgl auch Behrens-Kley, 237

Eigenschaften der Erkennungsform sind beim Calcium nachzusehen. Störungen werden hervorgerufen durch größere Mengen von starken Säuren, die man durch Abdampfen oder mittels Natriumacetat unschädlich macht, weiter durch die Chloride von Eisen, Aluminium, Chrom, die durch Fällung zu entfernen sind, endlich durch einen größeren Überschuß von Alkalimetallsalzen. Im letzteren Fall kann der Nachweis der Schwefelsäure als Bariumsulfat zweckmäßiger sein. Man zentrifugiert den Niederschlag, wäscht und stellt die Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln fest. Aus 1 μ g Schwefelsäure erhält man reichlich so viel Niederschlag, daß die erwähnten Manipulationen vorgenommen werden können.⁴⁸⁵

2 Phosphate werden a) als Magnesiumammonphosphat nachgewiesen. Man versetzt den Tropfen mit Ammoniak und läßt gegen eine Mischung von Magnesiumacetat und Salmiak diffundieren. b) Weiter ist das phosphormolybdansaure Ammonium zu erwähnen. Man benutzt z. B. eine Lösung von 1 g Ammonmolybdat in 12 cm³ Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. Das Reagens bildet beim Zusammentreffen mit Phosphaten zumal in gelinder Wärme gelbe tesserale Krystalle, oft auch nur Körner, die sich in Ammoniak usw. leicht auflösen.

Anmerkungen 1 Die Molybdanmischung dient nach Behrens auch zum lokalisierten Nachweis der Phosphorsäure in Gesteinsschliffen.⁴⁸⁶

2 Zur Prüfung auf Pyrophosphorsäure⁴⁸⁷ benutzt man eine Lösung von Luteokobaltchlorid, welche rötlichgelbe, gefranzte Blätter und Rosetten, ferner rechtwinklige Prismen und Rauten fällt. Die letzteren besitzen einen spitzen Winkel von 45° und diagonale Auslöschung. Salzsäure und Salpetersäure lösen die Krystalle, Natriumacetat bringt sie wieder zum Vorschein.

3 Borate a) Man kann die bekannte Curcumareaktion für mikrochemische Zwecke verwerten, wenn man z. B. Leinenfasern als Träger des Farbstoffes verwendet.⁴⁰³ Das Reagens, „Curcuma-leinen“, wird dargestellt, indem man 5 g gepulverte Curcuma-wurzel mit 10 g Weingeist auskocht, filtriert und die Lösung eindampft. Den Rückstand löst man unter Zusatz von etwas Soda in einigen Kubikzentimetern 50%igen Weingeistes, kocht auf und trägt ungebleichte Leinenfasern ein. Nach dem Herausnehmen preßt man zwischen Papier, legt in stark verdünnte Schwefelsäure und wäscht mit Wasser. Natürlich kann man sich auch des kauflichen Curcumins bedienen.

Das Reagens soll von schon dottergelber Farbe sein. Bei der Anwendung verfährt man wie mit Lackmusseide (S. 59), d. h.

⁴⁸⁵ Über Thioschwefelsäure s. Bottger, 335 und Bolland, Compt. rend. 169 (1919) 651 — Schwefelige Säure ist durch Rauchern mit Brom zu Schwefelsäure zu oxydieren. Siehe Bottger 330 und Charnot, Chem. Microscopy, 428.

⁴⁸⁶ Behrens-Kley, M. A. 311, S. R. E. Liesegang, Ch.-Ztg. 34 (1910) 1158.

⁴⁸⁷ Behrens-Kley, M. A. 139.

man laßt den Probetropfen, der mit Salzsäure oder Kaliumhydro-sulfat angesäuert worden ist, am Fadenende eindunsten. Erweist es sich unter dem Mikroskop (Kondensorbeleuchtung) braun gefärbt, so bringt man es daselbst mit einem Tropfchen (13%iger) Sodalösung zusammen, worauf sich bei Gegenwart von Borsäure eine vorübergehende Blaufärbung einstellt — Die Säuren des Molybdäns, Titans, Zirkons, Hafniums, Niobs und Tantals bringen ähnliche Färbungen hervor wie Borsäure. Chloride und Sulfate der Alkalimetalle stören die Reaktion nicht, Phosphor- und Kieselsäure, Magnesium- und Calciumchlorid sind erst in mehr als der hundertfachen Menge (vom Borat) hinderlich, Eisenchlorid stört bereits in der zehnfachen Menge. In vielen Fällen, z. B. bei Turmalin und borhaltigen Glasern, gelingt der Nachweis im salzsauren Auszug der feingepulverten Probe, von der man etwa 1 mg anwendet.⁴⁸⁸

b) Als Krystallfärbung dient Kaliumfluoroborat KBF_4 .⁴⁸⁹ Die Probe wird in Fluorwasserstoff gelöst (Celluloidplättchen oder gefirnister Objektträger) und mit Kaliumchlorid oder -nitrat versetzt. Die Erkennungsfarbe bildet sehr blasser rhombische Rauten mit einem spitzen Winkel von 77° , Sechsecke oder Achtecke, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können. Schwach doppelbrechend. Eintrocknete Proben werden mit Benzol benetzt, worauf die Krystalle deutlicher hervortreten. Man vergesse nicht, das Objektiv mittels eines Deckgläschens zu schützen, das man vermittels eines Wassertropfens anhängt.

4. Fluoride werden in Natriumfluorosilicat Na_2SiF_6 oder in die entsprechende Bariumverbindung übergeführt. Man mengt die Probe mit (gefällter) Kieselsäure und konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt in einem Platintiegel⁴⁹⁰, dessen Deckel innen mit einem kleinen, außen mit einem großen Wassertropfen benetzt wird. Der letztere dient zur Kühlung der erstere zum Auffangen des Fluorkiesels, man versetzt ihn mit Kochsalz und laßt verdunsten. Dieser Prozeß soll rechtzeitig unterbrochen werden, damit nicht fremde Salze die Auffindung der Erkennungsfarbe beeinträchtigen. Die Krystalle des Kieselfluornatriums sind sehr blaßviolette sechsseitige Prismen⁴⁹¹ oder Tafeln auch Rosetten und Sterne, welche mit kleiner Blendenöffnung gesucht werden müssen (Objektivschutz!). Über Bariumfluorsilicat siehe bei Barium.⁴⁹²

5. Carbonate. Die Erkennung der Kohlensäure geschieht durch Beobachtung der Gasentwicklung, die beim Zusammen-treffen von Carbonaten mit starken Säuren hervorgerufen wird. Die Substanz wird unter das Deckglas gebracht und zwar Lösungen

⁴⁸⁸ Über einen einfachen Nachweis von Borsäure im Turmalin mittels Flammenfärbung s. R. Canaval, Z. f. Kristallographie usw. 51 (1913) 624. Über Curcumafärbungen s. a. Steidler, Ann. 250.

⁴⁸⁹ Behrens-Kley, M. A. 105, Haushofer, M. R. S. 30.

⁴⁹⁰ Behrens-Kley, M. A. 177.

⁴⁹¹ Haushofer, 98.

⁴⁹² Über den spektroskopischen Nachweis von Fluorspuren vgl. Auer von Welsbach, M. 31 (1910) 1183.

unmittelbar, feste Stoffe nach Benetzung mit einem Tropfen Wasser. Man stellt ein, bringt einen Tropfen, evtl. mit Malachitgrün gefärbte, verdünnte Salzsäure an den einen Rand des Deckglases und saugt am entgegengesetzten durch Anlegen eines glatt abgeschnittenen Stückchens Filtrierpapier. Lösliche Carbonate können mit Chlorbarium gefällt und der Niederschlag kann nach dem Abdampfen wie angegeben geprüft werden.⁴⁹³

Handelt es sich um lokalisierten Nachweis⁴⁹⁴, z. B. in einem Gesteinschliff, so wird dieser zuerst mit einem dünnen Häutchen von Glyceringelatine überzogen, auf welches man nach dem Erstarrten eine zweite Lage Glyceringelatine bringt, der noch 10% Salzsäure zugesetzt wurden.

An schwerlöslichen Salzen sind Calcium-, Strontium- und Bleicarbonat empfohlen worden, von welchen z. B. das zweitgenannte charakteristische Sphäroide bildet.

6 Silicate a) Kieselsäure Salze, die mit Salzsäure aufschließbar sind, werden der bekannten Behandlung unterworfen, durch welche die Kieselsäure in den unlöslichen Zustand übergeführt wird. Man wäscht sie mit Wasser aus, bringt sie mit einer wässrigen Lösung von Malachitgrün⁴⁹⁵ zusammen und wäscht neuerdings. Die gelatinöse Kieselsäure ist nun intensiv grün gefärbt. Das Verfahren kann auch auf Flocken angewendet werden, die am Objektträger haften, und es lassen sich auf diese Art sehr kleine Mengen sichtbar machen. Canaval⁴⁹⁶ verwendet alkoholisches Anilinblau.

S. Keisermann⁴⁹⁷ benutzt zum Färben der Kieselsäure Methylenblau, das in essigsaurer oder neutraler Lösung anzuwenden ist. Silicate geben die Reaktion nur, sofern sie unter den obwaltenden Bedingungen Kieselsäure abspalten. Dem Methylenblau ähnlich wirkt Safranin. Diese Farbstoffe sind deshalb bemerkenswert, weil sie den Nachweis der Kieselsäure bei Gegenwart von Kalk und Toneide gestatten, welche beide nicht gefärbt werden.

b) Die mit Salzsäure nicht aufschließbaren Silicate werden in Fluorwasserstoff oder in einem Gemisch von Fluorammon und Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit Kochsalz versetzt. Man erhält die unter 4 erwähnten Krystalle. Sind Titan, Zinn, Zirkon oder Bor zugegen, so ist eine Trennung des Siliciums erforderlich, da die angegebenen Elemente ähnlich krystallisierende Natriumsalze liefern. Man erhitzt in diesem Fall die Substanz mit Fluorwasserstoff oder mit Fluorammon und Schwefelsäure (s. o.) und sorgt dafür, daß die Temperatur 140° nicht übersteige. So wird

⁴⁹³ Bottger, 350

⁴⁹⁴ Behrens-Kley, M. A. 167

⁴⁹⁵ Behrens-Kley, M. A. 308

⁴⁹⁶ Z. f. prakt. Geologie XX (1912) 320

⁴⁹⁷ Kolloidchem. Beihefte I, 423

(H Behrens⁴⁹⁸) verhindert, daß sich Fluorbor mit dem Fluorkiesel in nennenswerter Menge verflüchtigt

Auch hier kann an Stelle von Kieselfluornatrium das Bariumsalz als Erkennungsform benutzt werden⁴⁹⁹

II. Quantitatives. 1 Sulfate werden in bekannter Weise mittels Chlorbarium in saurer Lösung gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen schwach zu glühen, dann mit verdünnter Salzsäure und Wasser zu waschen, damit „okkludiertes“ Chlorbarium entfernt wird⁵⁰⁰. Hierauf ist nochmals zu glühen. Man arbeitet z. B. nach der Stabchenmethode in einem Porzellantiegel von etwa 10 cm³ Inhalt, das Stabchen kann aus schwerschmelzbarem Jenaer Glas gefertigt werden und einen Asbestfilterboden erhalten. Sehr bequem erweist sich das Platinstabchen mit Neubauerboden⁵⁰¹ (Hausler), ebenso das Porzellanstabchen s. o. S. 86.

2 Phosphate 1 Wägung als Magnesiumpyrophosphat. Die schwach salzsäure (Alkaliphosphat-) Lösung wird mit einem Überschuß von Magnesiummischung (5,5 g krystallisiertes Magnesiumchlorid, 10,5 g Salmiak auf 100 cm³ Wasser, einige Tropfen Salzsäure) und gesättigter Salmiaklösung versetzt, zum beginnenden Sieden erhitzt und nun langsam unter Rühren 2 1/2 %iges Ammoniak zugefügt, so daß eine schon krystallinische Abscheidung des Doppelphosphats erfolgt, nach dem Erkalten wird neuerdings konzentriertes Ammoniak zugesetzt⁵⁰². Nach 10 Minuten wird filtriert und der Niederschlag mittels 2 1/2 %igem Ammoniak gewaschen. Stabchenmethode. 2 Als phosphormolybdänsaures Ammonium nach Lieb⁵⁰³. — Die Niederschlagsmenge kann auch titrimetrisch, nephelometrisch, colorimetrisch oder endlich sedimentrisch ermittelt werden^{503a}.

⁴⁹⁸ Behrens-Klev, M. A. 242

⁴⁹⁹ Über die mikrochemische Untersuchung von Gläsern siehe Milius und Groschuff, Deutsche Mechaniker-Zeitung 1910, Heft 5 S. 41. C. 1910 I, 1551, ferner Hemmes, Recueil trav. chim. Pay-Bas 16 (1897) 360. — Über den mikrochem. Kieselsäurenachweis siehe auch noch Hermann Fr. 52 (1913) 557, R. Lorenz und Bergheimer Z. anorg. Ch. 136 (1924) 95.

⁵⁰⁰ Vgl. H. Rose, Fr. 1 (1862) 80, R. Fresenius daselbst 9 (1870) 52, J. J. Phinney, daselbst 33 (1894) 361, Pregl O. M. 129 (1917) J. Donau M. 34 (1913) 559.

⁵⁰¹ Da es kaum möglich ist, alle Arbeiten über quantitative Schwefelsäurebestimmungen zu zitieren, erwähnen wir außer den älteren Arbeiten (s. vorige Anm.) noch etwa O. Wagner, Z. angew. Ch. 36 (1923) 494, Strebing, Mch. I, (1923) 58, O. Wintersteiner Mch. II, 1924, 14. Hoppe-Seyler-Thierfelder 670 (Hamburgers sedimentr. Methode).

⁵⁰² Treadwell, Anal. Ch. II, 358 (1911).

⁵⁰³ Pregl, O. M. 151. Über Phosphorbestimmungen im Blut s. Hoppe-Seyler-Thierfelder 832, 833, 834, 835.

^{503a} Aus der sehr umfangreichen Literatur (mit Hinweglassung der Autorennamen): C. 1909, II, 474, 1914, II, 659, 1915, II, 922, 1119, 1916, I, 233, 1191, 1919, II, 327, IV, 524, 1920, II, 116, 117, 118, 227, 721, IV, 113, 1921, II, 60, 339, IV, 91, 629, 736, 1031, 1922, II, 977, IV, 212, 349, 739, 1923, IV, 568, 700, 1924, I, 1242, II, 217, 1720. Großmanns Fortschr. 12 (1916/17) 34. C. 1926, I, 186.

3 Carbonate waren im kohlenstofffreien Luftstrom mit verdünnter Säure zu zerlegen⁵⁰⁴, das Kohlendioxyd wurde im Absorptionsapparat nach den in der organischen Mikroanalyse üblichen Methoden aufzufangen und zu wägen Bestimmungen dieser Art hat Almström ausgeführt

4 Silicate werden nach den bekannten Methoden zerlegt, die Kieselsäure abgeschieden, gegluht, gewogen (Donau³²⁸)

Mikrobestimmungen von F' und $B''O_3$ scheinen nicht ausgeführt worden zu sein, wenn man von den colorimetrischen Verfahren Halphens usw.^{504*} absieht. ‡

§ 49. Zweite Gruppe: die Ionen Cl' , Br' , J' , S' .

I. Qualitatives. 1 Chloride werden an dem bekannten Verhalten zu Silbernitrat auch im kleinsten Tropfen leicht erkannt. Soll das Chlorsilber in den kristallisierten Zustand übergeführt werden, so wird die ammoniakalische Lösung zur Verdunstung hingestellt (vgl. Silber S 145, auch Thalliumchlorid wird von Behrens als Erkennungsform empfohlen). Beim Eindunsten (nicht völlig eintrocknen lassen!) „scheiden sich reguläre, graue, meist undurchsichtige, im auffallenden Licht meist fettglänzende Kristalle ab, unter denen der Würfel vorherrscht“, meist räumlich allseitig gleichmäßig ausgebildet, auch dann, wenn die beim $AgBr$ beschriebene Arbeitsweise angewendet wird.“ Auch als Kaliumchloroplatinat kann der Nachweis des Chlorions erfolgen, man arbeitet, wie bei Brom angegeben. „Beim Chlor- und Bromion hat der mikrochemischen Charakterisierung (in der Mikroanalyse) am besten eine Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Silbersalze voranzugehen.“⁵⁰⁵

2 Bromide werden erkannt, indem man sie mit Stärke und sehr wenig Chlorwasser zusammenbringt. Von eisterei genügen einige Körner, wie sie an einem in das Pulver eingetauchten Platindraht hängen bleiben. Die bekannte Reaktion (Orangefärbung) ist nicht empfindlich. Ein Überschuss von Chlor bringt sie zum Verschwinden.

Andere Arbeitsweisen sind die folgenden⁵⁰⁶. α) „Ein Tropfen der auf Br' zu prüfenden Lösung wird auf dem Objektträger mit 1 Tropfen konz. Ammoniak versetzt, daneben $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ norm Silbernitratlösung gebracht und beide durch einen Tropfen konz. Ammoniak verbunden. Die Dosierung ist so zu wählen, daß nicht augenblickliche Fällung, sondern erst beim Verdunsten des Ammoniaks Abscheidung von Kristallen eintritt. Gegebenenfalls erscheinen vorzugsweise dünne Tafeln, die mit blaugrauer Farbe, durchscheinen und deren Umriss meist regulär sechseckig oder dreieckig ist (Unterschied von $AgCl$).“ Nach einiger Zeit erscheint der Rand korrodiert (Griesbach und Heinze).

β) Ein Tropfen der evtl. mit $\frac{2}{1}$ norm Schwefelsäure angesäuerten Lösung wird mit 1 0/10igem Kaliumsulfat und Platin- (4-) Sulfatlösung 1 : 1000 versetzt

⁵⁰⁴ Fresenius, Quant. Anal. I (1903) 449. J. pr. 99 (1919) 312.

^{504*} C. 1915, II, 758.

⁵⁰⁵ Bottger, 359.

⁵⁰⁶ Bottger, 363.

und auf dem Wasserbad oder bei Zimmertemperatur eingedunstet. Das Kalumbromoplatinat bildet orangerote bis tiefbraune reguläre Krystalle, die meist regelmäßig ausgebildet sind, auch Tafelchen. (Das Chloroplatinat erscheint farblos bis gelb.) Das Bromoplatinat ist meist gleichmäßig im Tropfen verteilt, das Chloroplatinat erscheint oft plötzlich und findet sich am Rand.

γ) Die Reaktion von Viard kann leicht im kleinen Maßstab ausgeführt werden. Man läßt den zu prüfenden Tropfen, z. B. 0,1 mm³ einer 1%igen Kalumbromidlösung auf dem Objektträger eindunsten und beutpft mit 1 mm³ einer Lösung, die durch Auflösen von 2,5 g Kupfernitrat in 50 cm³ Wasser und 100 cm³ konz. Schwefelsäure erhalten wurde. Der entstandene violettbraune Staub von Kupferbromid zeigt nur bei sehr starker Vergrößerung krystallinische Beschaffenheit.

3. Jodide werden mittels der Starkereaktion charakterisiert, man versetzt mit etwas Starke, ferner mit Kaliumnitrit und Schwefel- (Essig-)säure oder mit Eisenchlorid, worauf die Blau- oder Schwarzfärbung der Körner eintritt. Eine der empfindlichsten und verlässlichsten Reaktionen. Auch Kaliumjodoplatinat ist als Erkennungsform geeignet.⁵⁰⁷

Anmerkungen. a) Unlösliche Halogenverbindungen sind selbstverständlich in lösliche überzuführen, wobei sich Zusammenschmelzen mit Soda als einfaches Mittel empfiehlt.

b) Sind Chloride, Bromide und Jodide nebeneinander zu suchen, so versetzt man zuerst mit chloresäurem Kalium, Salzsäure und Starke, wodurch sich Brom und Jod zu erkennen geben. Man beobachtet zunächst in unmittelbarer Nähe des Chlorats, da hier die Veränderungen den Anfang nehmen. Erst entsteht die Blaufärbung, welche das Jod anzeigt, nach einer Weile verläßt sie und macht der braunen Farbe Platz, wodurch sich die Anwesenheit von Brom kundgibt.⁵⁰⁸ Das Verfahren ist nur brauchbar, wenn nicht zu wenig Brom zugegen ist, z. B. gelingt es gut beim Verhältnis $\text{Br} : \text{J} = 1 : 1$. Soll nach kleinen Mengen Bromid gesucht werden, so ist das Jod vorher abzuscheiden, wie gleich angegeben werden wird.

Um endlich Chlorion aufzufinden, fällt man Jod mittels Palladosulfatlösung (die überschüssige Schwefelsäure enthalten kann) fällt aus dem Filtrat vom Palladiumjodur den Überschuß an Pd-Ion mittels Schwefelwasserstoff oder Kohlenoxyd (Leuchtgas) filtriert neuerdings und übersättigt das evtl. kurze Zeit erwärmte Filtrat mit Ammoniak. Man setzt ferner Dichromat hinzu und verdampft in einem kleinen Porzellantiegel zur völligen Trockne. Hierauf wird der Rückstand mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, rasch ein sorgfältig gereinigter Objektträger aufgelegt und die so improvisierte Gaskammer auf eine etwa 100° heiße Metallplatte gebracht. Auf der Oberseite des Objektträgers befindet sich zwecks Kühlung ein Wassertropfen. Bei Gegenwart von Chlorion entsteht auf der Unterseite des Objektträgers ein Beschlag von Chromylchlorid, der oft kaum sichtbar ist, der aber beim Benetzen mit salpetersaurer Silbernitratlösung Krystalle von Silberchromat (§ 41) zeigt. — Auf Bromion ist eine gesonderte Probe des Filtrats von der zweiten Pd-Fällung wie oben mittels Starke zu prüfen.⁵⁰⁹ Weitere Durcharbeitung erwünscht! #

Auf einige Reaktionen der freien Halogene sei verwiesen, s. d. Tabellen.

4. Sulfide. a) Liegt ein in Wasser unlösliches Sulfid vor, welches sich in Säuren löst, so wird der beim Auflösen ent-

⁵⁰⁷ Bottger, 364. ⁵⁰⁸ Behrens-Kley, M. A. 178.

⁵⁰⁹ Vgl. auch Bottger 492 ff. Über J-Spuren v. Fellenberg, C. 1923, III, 986.

weichende Schwefelwasserstoff durch den Geruch erkannt (Empfindlichkeitsgrenze $0,2 \mu\text{g}$ ⁵¹⁰) Empfindlich und charakteristisch ist auch die Ubertuierung der Sulfide in Gips⁵¹¹ man benetzt die Substanz auf dem Objektträger mit Chlorcalciumlösung und bringt denselben hierauf derart auf eine mit Brom oder Bromwasser gefüllte Flasche, daß der Tropfen den Halogendämpfen ausgesetzt ist Auf diese Weise werden die gefallten Sulfide (und freier Schwefel⁵¹²) sehr rasch oxydiert Auch die natürlichen Sulfide (Glanze, Kiese, Blenden) bilden meist schon nach 5 bis 10 Minuten reichlich Gips Langsam wird Molybdanglanz angegriffen, man kann die Einwirkung beschleunigen, wenn man das Mineral vor der Raucherung einen Augenblick rostet Selbstverständlich sind die natürlichen Sulfide im feinstgepulverten Zustand zu verwenden Vgl auch den organischen Teil § 53

b) Für lösliche Sulfide wird man die Reaktionen mit Bleisalzen oder Nitroprussidnatrium vorziehen (coloroskopische Capillare) Auch Seide, die eine Zeitlang in Bleiessig gelegen und dann flüchtig gewaschen und getrocknet worden, ist ein geeignetes Reagens, man wird etwa mit $0,1 \mu\text{g}$ Schwefelnatrium noch eine deutliche Braunung erzielen⁵¹³

II. Quantitatives 1 Die Bestimmung der Ionen Cl, Bi, J erfolgt nach Fällung mit Silberlösung am einfachsten mittels des Filterstabchens, auch die älteren Methoden (Donau, Pilch, Pregl l c) ergeben vorzügliche Resultate 2 J Bang titriert Chlorion in alkoholischer Lösung nach Mohr, ähnlich H Lieb das Jodion in konzentrierter wässriger Lösung^{513 a} Jodid kann auch mit alkalischem Permanganat zu Jodat oxydiert werden (Hunter, Buchholtz) Kolthoff wendet entweder konduktometrische Titration an^{513 b} oder das Verfahren von Lang, letztere Methode scheint ausgezeichnete Resultate zu geben^{513 c} 3 Für

⁵¹⁰ E Fischer u Penzoldt, Ann d Ch **239** (1887) 132

⁵¹¹ Fr **32** (1893) 163 Eine hübsche Anwendung meiner Reaktion, betr die Prüfung von Fingerabdrücken, hat kürzlich G Klein beschrieben Archiv f Kriminologie und Kriminalistik **76**, Heft 2 A Erlach u W Pauli benutzen ein sinnreiches Apparatchen, bei dem ein Gasstrom gegen Bleipapier geleitet wird, um Spuren von Sulfidschwefel nachzuweisen Koll-Zeitschr XXXIV (1924) 217

⁵¹² Natürlich wird man bei diesem auch die Löslichkeitsverhältnisse berücksichtigen Freier Schwefel kann übrigens auch z B nach Gola nachgewiesen werden, indem man erst mit verdünnter Lauge und danach mit Nitroprussidnatrium behandelt (Z f wiss Mikroskopie XX, 102)

⁵¹³ Über Ermittlung kleinster Schwefelspuren s W Prandtl, Z anorg Ch **133** (1924) 361, Fr **65** (1924/5) 192 S auch Obach, J pr (2) **18** (1878) 258

^{513 a} Mikrometh d Bl-U **7** S a Mandel u Steudcl, Min Meth **42**, Pregl, O M 185

^{513 b} Hunter, Journ. Biol Chem **7** (1910) 321, Buchholtz, C 1918, II, 292, Kolthoff, 1919, IV, 346

^{513 c} Mch III (1925) 75

die Bestimmung des Sulfidions sind eine Reihe colorimetrischer Methoden angegeben worden, deren Besprechung nicht in den Rahmen dieses Werkchens gehört^{513d} 4 Über quantitative Trennung der Halogenionen liegt eine neuere Arbeit von R. Strebing und Pollak vor, auf deren Einzelheiten verwiesen⁵¹⁴ sei

Im Prinzip erfolgt die Bestimmung von $\text{Cl} + \text{J}$ mittels zweier Fällungen, in der einen Probe fällt man $\text{AgCl} + \text{AgJ}$, in der anderen PdJ_2 . Um Chlor- neben Bromion zu bestimmen, werden beide als Silberverbindungen gefällt und der Silbergehalt des Niederschlags auf elektrolytischem Weg in cyankalischer Lösung festgestellt

§ 50. Dritte Gruppe: Die Ionen NO_3 , NO_2 , ClO_3 .

I. Qualitatives. 1 Salpetersäure kann a) zunächst mittels Nitron (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) nachgewiesen werden

Nitron bildet mit Nitraten eine aus feinen Nadelbuscheln bestehende Fällung. Man bringt einige Körnchen Reagens in eine mit Essigsäure vermengte (z. B. 5%ige Kalumnitrat-) Lösung und kristallisiert die Ausscheidung aus einem großen Tropfen heißen Wassers um. Es ist zu beachten, daß auch andere Säuren schwerlösliche Nitronverbindungen geben, wie salpetrige Säure, Chlor- und Überchlorsäure, Jodwasserstoff (terner auch Salicyl- und Oxalsäure, Ferrocyanwasserstoff und Pikrinsäure), doch unterscheiden sich die Fällungen gestaltlich vom Nitrat, das, wie gesagt, lange, feine Nadeln bildet.

Leicht lösliche Nitronverbindungen bilden Schwefel-, Salz-, Bor- und Phosphorsäure (terner Ameisen-, Essig-, Wein-, Citronen- und Benzoesäure).

b) Salpetersaures Cinchonamin wurde von Arnaud und Pide zum Nachweis der Salpetersäure empfohlen. Es kristallisiert nach Behrens⁵¹⁵ in rechtwinkligen und sechsseitigen Tafelchen des rhombischen Systems.

c) Die überaus empfindliche Reaktion, welche eintritt, wenn Salpetersäure mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure zusammentrifft, ist bekanntlich nur dann entscheidend, wenn andere Oxydationsmittel (wie salpetrige Säure, Eisenchlorid u. a.) ausgeschlossen sind. Zur Ausführung wird ein kaum sichtbares Staubchen Substanz im Objektträger im trockenen Zustand mit einem kleinen Tropfen Diphenylaminschwefelsäure betupft. Eventuell kann die coloroskopische (capillare) (§ 18) Anwendung finden, wobei etwa 0.01 µg nachweisbar ist⁵¹⁶. Auf solche

^{513d} Über S-Best. in Kiesen v. Strebing und Radlberger, Osterr. Ch.-Z. 22 (1919) 68.

⁵¹⁴ Mch. III (1925) 38. — Über Chloridbestimmung im Blut v. Hoppe-Seyler-Thierfelder 832, Rona und Michaelis C. 1920, III 7 u. a.

⁵¹⁵ Behrens-Kley, M. A. 171.

⁵¹⁶ M. 28 (1907) 828.

Weise erscheint eine annähernde Schätzung der Menge des Oxydationsmittels möglich

d) Soll die Reaktion mit Eisenvitriol angestellt werden, die durch Verlässlichkeit ersetzt, was ihr an Empfindlichkeit abgeht, so verdampft man die zu prüfende Probe ebenfalls zur Trockene. Hierauf wird sie mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt und mittels der Platinnadel ein Körnchen Eisensalz hinzugefügt, welches man beobachtet (Kondensor und schwache Vergrößerung!). Mit einigen Mikrogrammen wird man noch eine schöne Reaktion erhalten. Daß in diesem Falle durch einen besonderen Versuch auf salpetrige Säure zu prüfen ist, versteht sich von selbst.

e) Als empfindliches Reagens kommt endlich noch eine Lösung von Brucin in Schwefelsäure in Betracht ($0,2 \text{ g } 10 \text{ cm}^3$), welche zumal in der botanischen Mikrochemie Anwendung findet (Molisch).

f) Auch Bariumnitrat ist als Erkennungsform für Salpetersäure geeignet. Es bildet farblose tesserale Oktäeder⁵¹⁶.

2 Salpetrige Säure ist durch Zusatz von emigen Stärkemehl, Jodkalium und einer Spur Schwefelsäure nachzuweisen. Da Nitrate durch Reduktion, z. B. mittels Zink in saurer Lösung, elektrolytisch oder wohl auch durch Erhitzen leicht in Nitrite übergehen, so bietet diese Reaktion in Verbindung mit einer der oben genannten die Möglichkeit, Salpetersäure zu identifizieren. — Über die Reaktion nach P. Griess vgl. den organischen Teil.

3 Chlorsäure (und Überchlorsäure). Wir begnügen uns mit der Annahme, daß das Chlorat eines Alkalimetalles vorliege, welches sich durch vorsichtiges Erhitzen teilweise in Perchlorat verwandeln läßt. Man löst in Wasser, fügt Rubidiumchlorid und etwas Permanganat hinzu und erhält schöne rote rhombisch-prismatische Mischkrystalle von Rubidiumperchlorat RbClO_4 mit -permanganat, die recht charakteristisch sind⁵¹⁷.

Die Reduktion der Chlorsäure zu Chlorid kann auch durch Erwärmen mit Formaldehyd erfolgen. Man benutzt eine Mischung von $4 \text{ cm}^3 \frac{2}{1} \text{ n-Salpetersäure}$, 2 cm^3 Formaldehyd und $1 \text{ cm}^3 \frac{2}{10}$ -Silbernitrat und erwärmt den auf dem Objektträger befindlichen Tropfen auf dem Wasserschale⁵¹⁸.

Soll Salpeter auf Perchlorat geprüft werden, so zieht man ihn mit wässrigem Weingeist aus und prüft die Lösung nach dem Eindampfen. Ist nur sehr wenig Perchlorat im Salpeter enthalten, so krystallisiert man aus Wasser (notigenfalls wiederholt) um, entfernt die ersten Krystallisationen und untersucht die zur Trockene eingedampfte Mutterlauge.

II. Quantitatives. 1 Das Nitration ist wiederholt als Nitronverbindung bestimmt worden⁵¹⁹. Das Fallen der mit

⁵¹⁶ Brauns, Z. f. w. Mikroskopie XIII, 207, Schroeder van der Kolk, daselbst XIV, 270.

⁵¹⁷ Behrens-Kley, M. A. 240. Siehe auch O. Lichmann, Mol-Physik I, 462, Behrens, Mikrochem. Technik 27. Über Brom- und Jodsaure siehe Bottger 381, 382. Über Jodsaure als Reagens s. Deniges Anm. 448 u. 521.

⁵¹⁸ Bottger, 402.

⁵¹⁹ Vgl. die öfter zitierten Arbeiten von Hausler und Gartner. Nach K. Rast (Privatmitteilung) wurden sich Versuche mit α -Dinaphto-dimethylamin (Rupe und Becherer, Helv. chim. A. VI [1923] 674) empfohlen. — Über eine colorimetrische Nitratbestimmung s. z. B. Friedr. Hahn u. G. Jaeger, B. 58 (1925) 2335. Vgl. auch J. Blom, B. 59 (1926) 121.

wenig Schwefelsäure versetzten Lösung erfolgt auf dem siedenden Wasserbad durch tropfenweisen Zusatz von Nitronacetatlösung. Die hierauf mittels Eiswasser abgekühlte Lösung wird mittels des Stabchens filtriert, der Niederschlag mit Eiswasser gewaschen ($1-2\text{ cm}^3$ genügen) und bei 110° getrocknet. 2 Salpetrige Säure und Chlorsäure sind noch nicht mikroanalytisch bestimmt worden, für erstere dürfte das Verfahren von Schulze-Tiemann anwendbar sein, auch mittels eines kleinen (Lungeschen) Nitrometers konnte wahrscheinlich gut gearbeitet werden. ^{519a} Überchlorsäure ist bekanntlich als Kaliumsalz bestimmbar.

§ 51. Unlösliche Rückstände.

Bei der chemischen Untersuchung von Gemengen gelangt man sehr oft zu Rückständen, die in den meisten Säuren nicht löslich sind. Da die Menge dieses unlöslichen Restes oft eine Untersuchung nach dem gebräuchlichen Verfahren nicht gestattet, kann die Mikroanalyse in solchen Fällen von großem Nutzen sein. Schoorl ⁵²⁰ empfiehlt, mit einem derartigen Rückstand die folgenden Vorproben anzustellen:

1. Man versucht durch Erhitzen der Probe über dem Mikrobrenner ein Sublimat zu erhalten, welches aus **Schwefel** bestehen kann. Prüfung s. o.

2. Der erhitzte Rückstand wird mit einem großen Tropfen Wasser ausgekocht, man filtriert, wenn nötig, setzt etwas Essigsäure zu und läßt verdunsten. Die Durchmusterung kann zur Auffindung von **Gips** führen. Es ist hierbei aber einerseits zu bemerken, daß man Spuren dieses Stoffes beim mikrochemischen Arbeiten sehr häufig begegnet (Schwefelgehalt des Leuchtgases, Calciumgehalt des Glases und der Säuren) und andererseits, daß sich Gips in einem mit Säuren wiederholt behandelten „Rückstand“ wohl nur selten finden wird, endlich kann der wasserige Auszug auch **Bleisulfat** enthalten, dessen Löslichkeit ($1:20000$) eine derartige ist, daß man den Versuch machen kann, es hier mittels der Tripelnitritreaktion aufzufinden.

3. Der vom vorigen Versuch verbliebene Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Aus der Lösung können **Bariumsulfat**, **Strontiumsulfat** und **Bleisulfat** auskristallisieren. ⁵²¹

4. Wird nun der Überschuß der Schwefelsäure abgeraucht und neuerdings mit Wasser ausgezogen, so kann Silbersulfat in Lösung gehen, wenn der ursprüngliche Rückstand **Halogen-**

^{519a} Über Best. d. NO_2 mittels der Bangschen Kjeldahlapparatur s. H. Luhrig, C. 1921, IV, 769.

⁵²⁰ Schoorls B. 157.

⁵²¹ Über Behandlung unlöslicher Sulfate s. a. Deniges, Bull. des travaux de la Soc. d. Pharm. d. Bordeaux I, 1918.

silber enthalten hat. Die Behandlung mit Schwefelsäure hat aber auch den Zweck, die Oxyde von Zinn, Antimon, Eisen, Aluminium und Chrom für die später folgende Behandlung vorzubereiten.

5 Um Bleisulfat sicher zu finden, wird der Rückstand von 4 nunmehr mit Ammoniacetat ausgezogen, man erwärmt mit einem Tropfen der konzentrierten Lösung, verdünnt mit Wasser, zieht ab, versetzt mit Kupferacetat, dampft ab und versucht die Tripel-nitritreaktion.

6 Der Rückstand von 5 wird mit Salpetersäure ausgezogen, wodurch man genügende Mengen von **Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd** in Lösung bringt, um sie trennen und nachweisen zu können.

7 Nun wird mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen und in der Lösung mittels Rubidiumchlorid auf **Zinnoxid**, mittels Caesiumchlorid und Jodkalium auf **Antimonoxyd** gesucht.

8 Der Rückstand von der letzten Behandlung soll wesentlich nur mehr Kieselsäure und **Silicate** enthalten, die nach den gebräuchlichen Methoden aufzuschließen sind.

9 Auf **Calciumfluorid** ist in einem besonderen Teil durch Erhitzen mit gefällter Kieselsäure und Schwefelsäure zu prüfen.⁵²²

Die Resultate dieser Vorprüfung werden bestimmen, ob eine Aufschließung durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat oder durch Erwärmen mit Ammoniumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden soll. Hat man Grund, schwerlösliche Halogenverbindungen anzunehmen, so kann vorher noch eine Behandlung mit Natriumthiosulfat nützlich sein.

Endlich soll hier noch eine Aufschließungsmethode erwähnt werden, die beim mikrochemischen Arbeiten besondere Vorteile bietet⁵²³, darin bestehend, daß man die feingepulverte Probe in einer Achatschale mit dem gleichen Volumen Bleioxyd zusammenreibt und auf einer Graphitunterlage zur Kugel schmilzt. Diese wird gepulvert und mit einer eben zureichenden Menge Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und samt der ausgeschiedenen Kieselsäure über Nacht dampfen von Schwefelammonium ausgesetzt. Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlag wird eingedampft, gegluht und der Rückstand in Wasser gelöst. Die oben erwähnte Graphitunterlage wird hergestellt, indem man besten Graphit mit Gummivasser anfeuchtet, in eine Plattnersche Kohlenform drückt und trocknen läßt.

⁵²² Vgl. S. 181.

⁵²³ Canaval, Jahrbuch XXVIII des naturhistorischen Landesmuseums Kärnten (Klagenfurt 1909) S. 359, od. Z. prakt. Geologie 18 (1910) 460, Chem. Zentralbl. 1911, I, S. 756, vgl. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gew.-Analyse (1904) S. 342.

B. Organischer Teil.

§ 52. Einleitung.

Die ungeheure Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen bringt es mit sich, daß für ihre Behandlung wesentlich andere Gesichtspunkte aufgestellt werden müssen wie im unorganischen Teil. Während hier dem Lernenden eine Anleitung gegeben werden kann, wie er einfache Verbindungen und Gemische teils nach selbständigen Methoden analysieren soll, teils nach Methoden, die sich an die gebräuchlichen anlehnen, wäre es vorläufig ein aussichtsloses Bemühen, wenn man dort einen ähnlichen Versuch auf dem Gebiet der Mikroanalyse machen wollte⁵²⁴. Wir haben uns in den weiteren Abschnitten wesentlich die folgenden Aufgaben gestellt:

1. Einen Teil der bekannten mikrochemischen Kennzeichen und Bestimmungsmethoden zusammenzustellen, so weit sie wichtig sind und besonders wichtige Verbindungen betreffen und dadurch

2. demjenigen, welcher sich für unsere Arbeitsweise interessiert, teils eine Anleitung zu entsprechender Einübung zu geben, teils Hinweise zu bieten, wo die betreffenden Methoden zu finden sind. Er wird dann auch in neuen Fällen das Richtige treffen.

Die Entscheidung darüber, welche Verbindungen als, besonders wichtig angesehen werden können, ist natürlich stets eine mehr oder weniger willkürliche, sie hängt von vielen Umständen ab und wechselt mit der Arbeitsrichtung des einzelnen, mit den Zeitverhältnissen usw. Um einen allgemein als gut anerkannten Maßstab zu benutzen, haben wir die Verbindungen ausgewählt, die im Bernthsenschen Lehrbuch durch großen Druck hervorgehoben sind. Auch die systematische Anordnung ist die des erwähnten Werkes. Der aufmerksame Leser wird finden, daß es bei den speziell mikrochemischen Methoden noch sehr viele Lucken auszufüllen gibt.

In geschichtlicher Beziehung ist im qualitativen organischen Teil vor allem H. Behrens hervorzuheben. Er hat uns in seinen vier Heften der „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen“⁵²⁵ und in einigen späteren Arbeiten sehr viel wertvolles Material hinterlassen, leider ist es ihm nicht vergönnt gewesen, seine Arbeiten auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen zum Abschluß zu bringen. Man ist daher vielfach auf die Anpassung der Makromethoden angewiesen⁵²⁶.

⁵²⁴ Für die Makroarbeit vgl. H. Staudinger, *Organ. qual. Analyse*, Berlin 1923, s. auch N. Schoorl, *Organ. Analyse* (holland.) Amsterdam 1920 und 1921.

⁵²⁵ Hamburg und Leipzig 1895–1897, neue Aufl. von Kley, 1922.

⁵²⁶ Hierüber wird man vor allem natürlich die Handbücher von Beilstein und Abderhalden zu Rate ziehen. Weiters Hans Meyer, O. A., evtl. auch noch Vortmann, *Chem. Analyse organ. Stoffe*, Leipzig und Wien 1891, Hollman, *Einf. Versuche auf d. Geb. d. org. Chemie*, Leipzig 1924 usw. Wertvolle Dienste hat dem Verf. O. Richters Sammelreferat (*Z. f. w. Mikroskopie*, XXII 194–261 und 309–411) geleistet; es ist in der Folge kurz als „**Richters Referat**“ bezeichnet, ferner namentlich L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, 2. Aufl., Stuttgart 1923 (Bd. XIX/XX von Margosches, *Die chem. Analyse*).

Im folgenden sind solche Hinweise wiederholt zu finden, bei welchen z B das Arbeiten im Spitzrohrchen, in der Capillare usw. geübt wird. Man wird auf diese Weise namentlich Farbenreaktionen⁵²⁷ verwerten können, von denen nur einige wenige in vorliegendes Buch aufgenommen worden sind. Ähnliches gilt für zahlreiche andere Reaktionen, deren Übertragung in den kleinen Maßstab dem Lernenden überlassen bleiben muß, wie z B Bildung und Verseifung von Estern, Verseifung der Cyanide usw. Für das präparative Arbeiten finden sich auch im „Praktikum“ einige Winke. Außerdem wollen wir auch an dieser Stelle auf die Untersuchungen von O L e h m a n n hinweisen, die viel Material enthalten, das mittelbar oder unmittelbar für die Mikrochemie verwertet werden konnte. U a durfte sich das Verhalten der Farbstoffe zur Charakteristik solcher Verbindungen eignen, die mit ihnen Mischkristalle liefern. Wir werden im speziellen Teil auch nur einige wenige Reaktionen dieser Art erwähnen. Anscheinend handelt es sich um ein Adsorptionsphänomen, doch ist die orientierte Einlagerung des Farbstoffs (Dichroismus) bemerkenswert, ebenso der Umstand, daß in solchen Fällen oft ein Wechsel in dem Krystallhabitus beobachtet wird.⁵²⁸

Eine Epoche in der organischen Mikroanalyse bedeuten bekanntlich die Arbeiten von Fritz Pregl⁵²⁹, dessen erste größere Veröffentlichung über dieses Gebiet im Jahre 1912 erschienen ist.

Hierzu möchte ich folgendes bemerken. In der ersten Auflage vorliegenden Werkchens⁵³⁰ konnte die qualitative organische Mikroanalyse dem damaligen Stande unserer Kenntnisse (um Ende 1910) entsprechend lediglich kurz berührt werden, und auch im quantitativen Teil waren nur die in meinem Institut ausgearbeiteten Methoden der Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Halogenen bekannt, heute ist der qualitative Teil soweit durchgearbeitet, daß im allgemeinen höchstens je einige Tausendstelmilligramme erforderlich sind, um eine Prüfung auf Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen vorzunehmen, und die quantitative Mikroanalyse ist zu einem Gebiet geworden, das seine eigene Literatur besitzt. Es scheint mir angebracht, den qualitativen Teil, der in den zusammenfassenden Darstellungen bisher nur wenig berücksichtigt wird, mit einiger Ausführlichkeit zu behandeln, den quantitativen hingegen, für den ja Pregls ausführliches Werk besteht, nur in den Grundlagen zu berühren.⁵³¹

⁵²⁷ Vgl. auch Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen Berlin 1890.

⁵²⁸ Ann d Physik, **287** (1894) 47. Die im speziellen Teil angegebenen Reaktionen können so ausgeführt werden, daß man die Substanzen aus einem Tropfen Farbstofflösung auf dem Objektträger umkristallisiert und hierauf die Mutterlauge möglichst vollständig absaugt. Siehe z B Bernsteinsäure, Sulfoharnstoff, Phthalsäure. Ubrigens sind solche Fälle auch in der anorganischen Reihe bekannt, z B Kaliumsulfat aus Bismarckbraun, Chlorbarium aus Wasserblau (Z f w Mikroskopie XI, 130), Vgl. z B auch L e o V i g n o n, Naturw Rundschau 1911, 110, M a r c, C 1911, I, 778, R e t g e r s, Z physik Ch **12**, 600, G a u b e r t, C 1910, I, 859, K o h l s c h u t t e r und Mitarbeiter, Helv chim acta, VIII (1925) 697, 703.

⁵²⁹ Die quantitative Mikroanalyse organischer Substanzen (Abderhalden, Biochem Arbeits-Methoden, Wien und Berlin 1912). Die quantitative organische Mikroanalyse, erste Auflage, Berlin 1917, zweite Auflage, Berlin 1923.

⁵³⁰ Wiesbaden 1911.

⁵³¹ Ich habe darum das historische Moment etwas mehr betont, weil einige Darstellungen, die sich mit dem Gegenstand beschäftigen — sei es ausführlich, sei es zusammenfassend — den Anteil unvollständig oder gar nicht berücksichtigen der meinem Institut an der Entwicklung der quant

§ 53. Qualitative Elementaranalyse.

Kohlenstoff

1 Da eine Verkohlung auf dem Objektträger oder Platinblech bekanntlich nicht bei allen organischen Substanzen eintritt, wird man außerdem immer eine Probe im (ganz oder einseitig) geschlossenen Röhrchen erhitzen. Man benutzt schwerschmelzbare Röhrchen von $\frac{1}{2}$ —1 mm Lumen, Flüssigkeiten werden durch eine ausgezogene Spitze eintreten lassen, feste Stoffe mittels eines Glasfadens oder dergleichen in das Innere gebracht. Man erhitzt zuerst die Wand oberhalb der Probe, dann diese selbst, so daß die Dämpfe die glühende Stelle passieren müssen. Der Kohlenstoff erscheint oft als glänzender Spiegel, der sich nach dem Öffnen des Rohrs als verbrennlich erweist.⁵³²

2 Soll mit sehr kleinen Mengen möglichste Sicherheit erreicht werden, so verbrennt man den Kohlenstoff im zugeschmolzenen Röhrchen mittels Sauerstoff und weist die Kohlensäure als Calciumcarbonat nach.⁵³³

Aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr von etwa 5 mm (außerem) Durchmesser, das man unmittelbar vorher der ganzen Länge nach gut ausgeglüht oder aus einem weiteren Verbrennungsröhr ausgezogen hat, zieht man Stückchen AB (Abb 78) von nebenstehender Gestalt und Größe aus, die, an den Enden zugeschmolzen, bis zum Gebrauch aufbewahrt werden. Vor Ausführung einer Reaktion schneidet man AB in der Mitte bei a auseinander. Dadurch ergeben sich zwei „Verbrennungsröhrchen“. Man zieht weiter das eine Ende, z. B. A nochmals aus, so daß ein Stück α von ein paar cm Länge und bloß 0,3 mm Dicke entsteht. Hierauf schiebt man über das Verbrennungsröhrchen in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ ein kurzes Stück starken Gummischlauchs K₁, der so bemessen ist, daß er eine tadellose Verbindung mit dem Rohr MNP herzustellen vermag.

Dieses Rohr MNP ist wie ersichtlich ein T-Stück, es wird von einer nicht gezeichneten Retortenklemme gehalten. Dabei mag der Schenkel P lotrecht, der Teil MN wagrecht stehen. Die zweite Öffnung N kann mittels eines Korks K₂ verschlossen werden, die dritte ist der Reihe nach verbunden mit einem Natronkalkrohr, einer Laugenwaschflasche und einem Sauerstoffgasometer. Und zwar sind die eben genannten Geräte mittels kurzer Schlauchstücke Glas an Glas vereinigt. Der Gashahn des Gasometers wird so gestellt, daß bei geöffnetem Stöpsel K₂ ein Strom austritt der etwa 2 Blasen in der Sekunde bildet.

Um ganz sicher zu gehen, glühe ich das Röhrchen $\alpha\beta\gamma$ nochmals aus, indem ich es der Länge nach mit dem Zündflämmchen bestreiche. Damit das Röhrchen hierbei nicht allzusehr die Form verändert, läßt man es an der Stelle α nach abwärts fallen, so daß es daselbst (vgl. die punktierte

organ. Mikroanalyse zukommt. Vgl. meinen Bericht in der Naturw. Rundschau XXV (1910) S. 585 mit F. Pregl O. A. 1923 Nobelvortrag 1923, H. Lieb, Umschau, 28 (1924) 139, C. Weygand, Z. anorg. Chem. 38 (1925) Nr. 39, S. 881, M. Nicloux Bull. d. l. soc. chim. de France Conference faite devant la Section Strasbourg-Muhlhouse le 5 juin 1924.

⁵³² Praktikum S. 119

⁵³³ Fr. 56 (1917) I. Über die ähnliche Probe nach Penfield's. Mixer und Haigh, C. 1918, I, 235

Lage) einen rechten Winkel bildet. Dann wird das Verbrönnungsröhrchen bei α fein ausgezogen, dadurch geschlossen und dasebst ein wenig um-

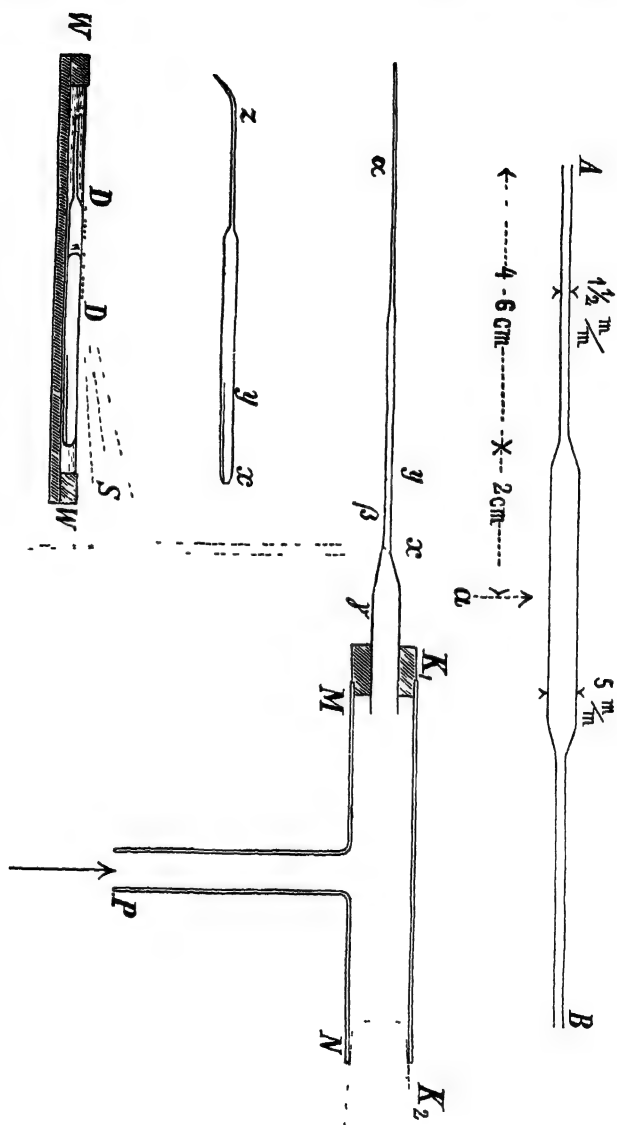


Abb 78 Kohlenstoffnachweis im ausgezogenen Röhrchen

gebogen, damit man es später bequem öffnen kann. Während all dieser Arbeiten ist der Kork K_2 geschlossen, so daß der Sauerstoffstrom durch das Röhrchen streichen mußte. Man biegt es hierauf wieder bei α gerade (wobei

der durch den Gasometer hervorgerufene kleine Überdruck im Innern ganz angenehm ist)

Nun folgt das Einführen der Substanz, das je nach der Art der vorliegenden Probe in verschiedener Weise geschieht. Von schwerflüchtigen Flüssigkeiten oder von einem Pulver bringt man z. B. eine Spur an das Ende eines frisch ausgezogenen Glasfadens von 0,15—0,3 mm Dicke, man kann auch aus Platinfolie eine kleine Rinne herstellen, die nicht ganz 1 mm breit und 2 mm lang ist, sie an das Ende des Fadens anschmelzen und die Substanz darauflegen. Hat man recht wenig, so geschieht diese letztere Manipulation am besten unter dem binokularen Mikroskop. Da jede Berührung mit dem Finger vermieden werden muß, arbeitet man mit Platinpinzette und Platinnadel, die man unmittelbar vorher ausgeglüht hat.

Flüchtigere Flüssigkeiten oder auch Pulver können bequem von einem frisch ausgezogenen engen Glasröhrchen von 0,1—0,3 mm Durchmesser aufgenommen werden. Namentlich bei den ersteren hute man sich vor einem Zuviel! Stets wird die Probe eingetührt, indem man den früher erwähnten Glasfaden oder das letzterwähnte Röhrchen nach Entfernung des Korks K_2 durch den weiten Teil des T-Rohrs so einschiebt, daß das Ende des Fadens nach y zu liegen kommt. Während dieser Zeit tritt der Sauerstoff bei N aus und verhindert damit den Eintritt kohlenstoffhaltiger Luft in das Verbrennungsröhrchen. Hierauf schmelzt man bei x ab, dabei bleibt der Teil $x-y$ des Glasfadens im Röhrchen.

Ist die Substanz halogen- oder schwefelhaltig, so bringe ich ins Röhrchen etwas Bleichromat. Dasselbe wird gepulvert, gegläht und dann entweder zugleich mit der Substanz auf die oben erwähnte Platinrinne gebracht oder mittels eines besonderen Röhrchens von 0,5 mm Durchmesser aufgefaßt und gleich der Substanz ins Verbrennungsröhrchen eingeführt. In diesem Falle empfiehlt sich auch die Anwendung eines Stopfens aus Platinfolie, damit nicht Teilchen des Bleichromats später ins Kalkwasser fallen. Das Verbrennungsröhrchen kann nun noch unter dem Mikroskop geprüft werden, z. B. kann man sich überzeugen, daß die Substanz beim Einführen nicht verloren gegangen ist.

Um die Verbrennung durchzuführen, bringt man das Verbrennungsröhrchen in eine beiderseits offene gewöhnliche Verbrennungsröhre von 25 cm Länge und 1 cm Weite, das eine Ende kann mittels eines Korks verschlossen werden, das andere bleibt offen. Dieses Rohr wird in horizontaler Lage unter fortwährendem Drehen an der Stelle erhitzt, wo das Verbrennungsröhrchen liegt. Man benutzt dazu ein oder zwei kräftige Bunsenbrenner und heizt bis das Glas die Flamme färbt und dann allmählich noch eine Minute lang. Unter diesen Umständen bleibt das Verbrennungsröhrchen nicht an der weiten Röhre haften, auch wird es niemals einseitig aufgeblasen, es vergrößert höchstens sein Volumen gleichmäßig ein wenig. Ein Umstand, der bei einer der folgenden Manipulationen nur zustatten kommt (Eine Explosion des Röhrchens ist bei Hunderten von Versuchen niemals eingetreten).

Hierauf läßt man das Verbrennungsröhrchen aus der weiten Röhre (ohne Abkühlung abzuwarten) herausgleiten, läßt es abkühlen und bringt es mit der Spitze z. (Abb. 78) nach unten in ein zur Hälfte mit klarem Kalkwasser gefülltes, kleines Pulverglaschen, woselbst die Spitze mittels einer starken Pinzette oder wohl auch durch Ausdrücken auf den Boden abgebrochen wird. Das Kalkwasser dringt bis in den weiteren Teil des Glühröhrchens ein, sollte dies ausnahmsweise einmal nicht geschehen, so läßt man z. B. durch Erwärmen einen Teil des (gasförmigen) Inhalts austreten. Man verschließt nun die abgebrochene Spitze, was sich in verschiedener Weise, z. B. mittels eines Stückchens Klebwachs besorgen läßt, oder man läßt hinter dem Kalkwasser noch etwas Vaselin oder geschmolzenes

(wasserfreies) Lanolin eintreten⁵³⁴ und schmelzt dann mittels des Zundflämmchens zu. Man erhält damit ein Belegobjekt von unbegrenzter Haltbarkeit.

Zum Schlusse folgt die Prüfung des eingedrungenen Kalkwassers. Bei größeren Substanzmengen, z. B. solchen von einem Mikrogramm, erscheint unter dem Flüssigkeitsspiegel sofort eine kraftige, mit freiem Auge sichtbare Trübung, die, eine Art Wolke bildend, in ziemlich charakteristischer Weise bis zu einer gewissen Tiefe in das Reagens eindringt. Bei kleineren Substanzmengen prüft man mittels Lupe oder Mikroskop. Man benutze einen dunklen Hintergrund und beleuchte die Probe etwa mittels einer Mikrobogenlampe so, daß der Strahlenkegel S (Abb. 78) gegen den Kalkwasserspiegel gerichtet ist. Soll die Prüfung besonders sorgfältig vorgenommen werden, so bette ich das Glührohrchen in einer Wanne in Wasser ein. Bei DD (Abb. 78) kann ein Deckglas aufgelegt werden. Die anfangs staubfeine Carbonatfällung bildet nach einiger Zeit größere, rhomboedrische Krystalle und kugelige Drusen. Bemerkt sei noch, daß man in der Nähe des Kalkwasserspiegels an der Wand des Glührohrchens beim Auffallen des Strahlenkegels oft kleine Tropfen sieht, sie entstehen durch Kondensation und können nicht mit einem Niederschlag verwechselt werden.

Beim Einuben sind vor allem blinde Versuche, z. B. mit gegluhter Kieselsäure od. dgl. auszuführen, sie müssen absolut negativ ausfallen.

(Will man das Röhrchen nach dem Eintreten des Kalkwassers etwa projizieren, so nimmt man den Faden 0,3 mm stark und sorgt dafür, daß der Teil x y (Abb. 78) etwa 3 cm lang bleibt. Man benutze ferner die oben erwähnte Objektträgerwanne, besonders schon fällt die Projektion z. B. mit einem Planar f = 35 mm am Aluminiumschirm aus, man kann aber auch irgendein anderes schwachvergrößerndes System nehmen.)

Mit welchen Substanzen die eigentliche Übung vorgenommen wird ist natürlich einerlei, wir empfehlen etwa eine feste Probe (Rohrzucker), eine flüssige (Chloroform) und einige mm³ Leuchtgas, die man z. B. in einer Capillare in die Apparatur bringt. Von der festen Probe sind einige Staubchen zu nehmen, wie sie mit freiem Auge noch gesehen werden, d. h. ein paar μg . Dafür reicht auch die Sauerstoffzuführung des Verbrennungsröhrchens aus. Nimmt man zu viel Substanz, so erscheint dasselbe oft nach dem Glühen mit einem schwarzen Spiegel von Kohlenstoff ausgekleidet. Er ist ja damit wohl auch nachgewiesen, aber der Versuch verliert an Sauberkeit.

Die Grenze der Reaktion liegt bei einigen Millionstel-milligrammen.

Ein einfacher Versuch, der die Empfindlichkeit veranschaulicht, besteht darin, daß man den oben erwähnten Glasfaden, der zum Einführen der Substanzen dient, zwischen den Fingern hindurchzieht. Man erhält eine sehr deutliche Reaktion, und es ist dabei ganz gleichgültig, ob man sich die Hände vorher mit Seife gereinigt hat oder nicht. Der Erfolg ist derselbe, wenn man den Faden durchs Haar oder durch den Mund zieht. Der Versuch erinnert ein wenig an einen allgemein bekannten Versuch über Flammenfärbung.

Das Verfahren ist selbstverständlich auch auf Probleme der anorganischen Reihe anwendbar, Graphit verbrennt schnell genug, um nach einer Minute Glühzeit eine kraftige Reaktion zu geben. Ein Stückchen Blumendraht (7 mg schwer), abgeschmirgelt und kurz ausgeglüht, gibt eine kraftige Reaktion. Diamantpulver (-bort) verbrennt, wenn man es in einem Quarzröhrchen mittels des Lotrohrs kraftig erhitzt⁵³⁴.

⁵³⁴ Gebraucht man diesen Kunstgriff nicht, so tritt unangenehmes Verspritzen des Kalkwassers ein.

^{534a} Über quantitative Mikroanalyse von Diamant s. M. Nicloux und R. Guillemet, Bull. Soc. Chim. de France 4^e s., t. 35 (1924) p. 225.

Bei Versuchen, wo die Substanz beim Gluhen nicht verschwindet, wurde sie das Kalkwasser verunreinigen und die Prüfung storen. Man bringt deshalb etwa an die Stelle y (Abb 78) einen Stopfen, den man aus zusammengeknüllter Platinfolie von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ herstellt. Er ist besonders gut auszugluhen, da sich sonst die Trübung des Kalkwassers unfehlbar einstellt.

3 Ein abgekürztes Verfahren ist das folgende: man bereitet ein Verbrennungsrohrchen wie oben angegeben vor und füllt es mit (fast) kohlenstofffreier Luft, indem man an dem weiteren Ende mit dem Munde saugt, während man das engere in den Luftraum einer halb mit Lauge gefüllten Flasche hält. Hernach wird die Spitze zugeschmolzen, die Substanz ohne Benutzung des T-Rohrs eingeführt und endlich auch das weite Ende abgeschmolzen. Etwa notwendiges Bleichromat ist vor dem Luftdurchsaugen einzuführen. Die sonstigen Arbeiten sind dieselben wie beim exakten Verfahren.

Für viele Fälle wird diese Arbeitsweise ausreichen, ich muß aber ausdrücklich bemerken, daß die blinden Versuche eine Spur Carbonat liefern. Wenn man andererseits bedenkt, daß 10 mm^3 gewöhnliche atmosphärische Luft nur $0,004 \mu\text{g}$ Kohlensäure, entsprechend $0,001$ Kohlenstoff, enthalten, so ist einleuchtend, daß man sich bei Anwendung von $1 \mu\text{g}$ Substanz nicht täuschen wird.

Stickstoff

1 Lassaignesche Probe. In einem 1 mm weiten Capillarrohr knetet man mittels eines Drahtes die Substanz mit etwas metallischem Natrium zusammen, dann wird von oben nach unten zu erhitzt und die Prüfung auf Cyanion vorgenommen. Das zerdrückte Rohrchen wird in der Mikroproberöhre mit Wasser und etwas Eisenvitriol zusammengebracht, erwärmt und zentrifugiert. Man zieht die klare Lösung ab und übersättigt mit Salzsäure. Die Flocken von Berlinerblau erscheinen oft erst nach einiger Zeit.⁵³⁵

2 Empfindlicher ist die Ubertührung des Stickstoffs in Ammoniak.⁵³⁶ Ein Rohrchen (Abb 79) wird mit einem Asbestptropfen versehen, den man in der Platinpinzette ausgegluht, dann beschnitten und hierauf beim weiten Ende in das Rohrchen eingeschoben hat. Indem man die Stelle, wo er sitzt, bis zum Weichwerden des Glases erwärmt, erreicht man gutes Halten und Austüllung des Querschnitts. Man bringt weiter etwas luftzerfallenen Kalk an die Stelle x, hierauf die Substanz, z. B. $0,5 \mu\text{g}$ Harnstoff, dann wieder Kalk. Das gesamte Häufchen mag ein paar Milligramme ausmachen. Die Substanz kann wohl auch als Lösung mittels eines

⁵³⁵ Vgl. D. Vorländer, B. 46 (1913) 181. — Hans Fischer zieht die quantitative N-Bestimmung (Mikro-Dumas) der Lassaigneschen Probe vor. B. 51 (1918) 1322.

⁵³⁶ Fr. 54 (1915) 498.

ausgezogenen Röhrchens eingeführt werden, natürlich entfällt dann das Mischen mittels Platindraht oder Klopfen. Man schneidet ferner aus gehartetem Filtrierpapier ein Stückchen in Form eines spitzen, gleichschenkeligen Dreiecks zu, dessen Basis der Weite der Röhre entspricht, während die Höhe 4—5 mm beträgt. Es wird mit seiner Spitze einen Augenblick in rote Lackmuslösung getaucht, so daß sich diese auf eine Länge von höchstens 1 mm verteilt. Danach schiebt man dieses Reagenspapier mit der Spitze nach vorn in das Röhrchen, wo es $1\frac{1}{2}$ —2 cm vor dem Asbestpfropfen verbleibt. Man überzeugt sich noch durch mikroskopische Beobachtung von dem tadellosen Zustand des Reagenspapiers und nimmt hierauf die Erhitzung der Substanz-Kalk-Mischung vor. Hierzu wird zunächst das Röhrchen am rechten Ende geschlossen (II) und dann der Teil der Mischung erhitzt, der dem Asbest-

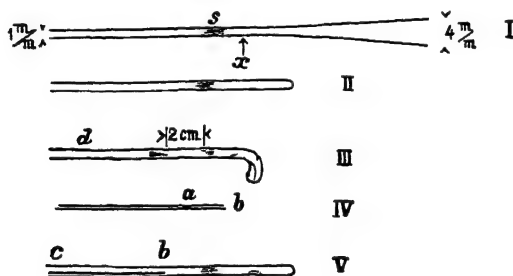


Abb 79 Stickstoffnachweis

pfropfen am nächsten liegt. Man dreht hernach den Bunsenbrenner, von dem bisher nur das Zündflämmchen gebraucht wurde, auf 1—2 cm Flammenhöhe auf und läßt den Teil des Röhrchens zusammenfallen, in dem sich die Mischung befindet (III). Dadurch wird alles Ammoniak in den Raum vor dem Pfropfen gedrängt. — Die Lackmuslösung wird bereitet, indem man konzentrierte blaue Tinktur mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung an letzterer $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ n ist. Dadurch erzielt man zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit, vermeidet aber dafür Täuschungen, die sich (bei Anwendung empfindlichen roten Papiers) infolge der alkalischen Reaktion des Glases einstellen können. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat als Indikator erhält man gute Resultate, und wenn man bei Lampenlicht arbeitet, ist es dem Lackmus vorzuziehen.

Soll das Ammoniak von einem Reagen aufgenommen werden, das keine auffallende Färbung, sondern wie Platinchlorid einen Niederschlag hervorbringt, so bringt man dieses in ein enges Röhrchen (IV). Man läßt es bei a zusammenfallen, schneidet es so ab, daß a b eine Länge von einigen Millimetern erhält, und bringt das Reagen in die Mündung b, was durch Überfahren eines Flämmchens und rasches Eintauchen in einen Tropfen

leicht möglich ist. Hierauf wird das enge Röhrchen in das weitere geschoben und an der Mündung c festgeschmolzen. Im übrigen verfährt man wie früher.

Die Reaktion gelingt noch mit $0,1 \mu\text{g}$ Stickstoff, das heißt zum Beispiel mit $0,2 \mu\text{g}$ Harnstoff. Bei so kleinen Mengen empfiehlt es sich, das Röhrchen vor dem Erhitzen mit der Wasserstrahlpumpe zu evakuieren und bei d zuzuschmelzen.

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit ist entsprechende Vorsicht geboten. Man hat natürlich den Kalk durch einen blinden Versuch zu prüfen, und man darf nicht mit zu großen Substanzmengen arbeiten, da sonst Spuren von Verunreinigungen einen Stickstoffgehalt vortauschen können. In der Regel werden einige Tausendstel milligramme die richtige Menge sein, das heißt ein paar, mit freiem Auge eben sichtbare Staubchen.

Bei Substanzen, welche Stickstoff in Verbindung mit Sauerstoff enthalten konnten, soll der Kalk- (Natronkalk-) Mischung Kupferpulver zugesetzt werden.⁵³⁷

Schwefel

1 Auf dem Platinblech oder schmalen Objektträger werden einige μg Substanz in etwas angefeuchtetem Zustand mit der 4—10-fachen Menge Sodachloratmischung (6 Teile Soda, 1 Teil Kaliumchlorat) gut vermengt. Dann erhitzt man mittels eines Weingeistflämmchens, bis keine Einwirkung mehr sichtbar ist, löst in Wasser und prutt mit Salzsäure und Chlorbarium.

2 Über Schwefelnachweis im Leuchtgas vgl. das Praktikum.⁵³⁸

3 Fluchtige oder sehr schwer oxydierbare Substanzen werden am sichersten mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Quarzrohr erhitzt.⁵³⁹

Halogene

Probe nach Beilstein.⁵⁴⁰ „Man bringt in das Ohr eines Platindrahts etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchgluhen festharrt. Nun streut oder tropft man die Substanz darauf und bringt das Ohr in die mäßig starke, entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners, zuerst in die innere, dann in die äußere Zone nahe am unteren Rand.“

„Zuerst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt Leuchten der Flamme gleich darauf aber die charakteristische Grün- bzw. Blaufärbung ein. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Reaktion genügen die geringsten Mengen Substanz um die Halogene mit Sicherheit darin nachweisen zu lassen, und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maßstab für die Menge des vorhandenen Halogens.“

⁵³⁷ Zenghelis, Fr. 62 (1923) 155

⁵³⁸ S. 126

⁵³⁹ Fr. 56 (1917) 10

⁵⁴⁰ Hans Meyer, O. A. 249 Piccard u. de Montmollin, Helv. Chim. Acta VI (1923) 1020

Vor jedem Versuch muß man sich von der Reinheit des anzuwendenden Kupferoxyds überzeugen. Ist es nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwerflüchtige Oxychloride usw. und das Kupferoxyd gibt sodann schon beim bloßen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man benetzt in diesem Fall das Ohr mit Alkohol und glüht es erst in der leuchtenden, dann in der Oxydationsflamme aus.

Die Reaktion ist unbedingt verläßlich und gelingt bei allen Körperklassen organischer Substanzen.

Nach Nolting und Trautmann⁵⁴¹ sind allerdings auch einzelne halogenfreie Körper imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, diese grün zu färben. Als solche Substanzen werden einige Oxychinoline angeführt.

Nach Milrath⁵⁴² zeigen auch Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige in α -Stellung substituierte Pyridinderivate die Beilsteinsche Reaktion, die hier offenbar von der Bildung von Cyankupfer, das die Flamme intensiv grün färbt, herrührt.

Erlenmeyer und Hilgendorff⁵⁴³ geben auch an, daß chlorfreies Kupfercarbonat, das ja beim Erhitzen mancher organischer Substanzen leicht entstehen kann, Grünfärbung veranlasse. Im allgemeinen ist aber keine Gefahr einer Täuschung vorhanden.⁵⁴⁴

§ 54. Grundlagen der quantitativen, organischen Mikroanalyse.

Die folgenden Zeilen enthalten keine Anleitung zur Ausführung organischer Elementaranalysen, sondern nur Andeutungen, die deren Grundlagen und Entwicklung betreffen⁵⁴⁵, soweit sie für denjenigen Interesse haben könnten, der nur eine ganz allgemeine Orientierung anstrebt. Wer sich mit dem Gebiet praktisch beschäftigen will, wird selbstverständlich das Preglsche Buch⁵²⁹ zu Rate ziehen.

a) Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Pregl befolgt zwar das ursprüngliche Prinzip der Verbrennung im Schiffchen mittels Kupferoxyd, erfordert aber eine große Zahl besonderer Vorichtsmaßregeln, die beim Makroverfahren nicht in Betracht kommen. Beispielsweise müssen neue Kautschukschläuche einem künstlichen Alterungsverfahren unterworfen werden. — Die Beschickung des Verbrennungsrohres, das etwa 40 cm lang und 9 mm weit ist, besteht aus einer „Universalfüllung“, d. h. sie ist so beschaffen, daß auch stickstoff-, halogen- und schwefelhaltige Verbindungen verbrannt werden können. Die betreffenden Füllmaterialien sind der Reihe nach Silberwolle — Bleisuperoxyd — Asbest* — Tressensilber — Kupferoxyd + Bleichromat — Tressensilber. An passenden Stellen sind kleine Asbestpfropfen eingeschaltet. Durch besondere Einrichtungen, Druckregler, Bremspfropf (vgl. oben*) und eine Mariottesche Flasche, wird bewirkt, daß in den Absorptionsapparaten ein schwacher Unterdruck besteht. Der mit der „Granat“-umgebene vordere Teil des Rohrs wird durch sie auf 170–180°C erhitzt. Die Absorptionsapparate, Chlorcalciumrohr und Kalz- (bzw. Natronkalk-) Rohr, sind aus sehr dünnwandigem Glas gefertigt. Ihre Enden sind mit

⁵⁴¹ B 23 (1890) 3664 — Benzoat, Formiat. Kunz-Krause, Ap.-Ztg. 30 (1915) 141.

⁵⁴² Ch. Z. 33 (1909) 1249.

⁵⁴³ B 43 (1910) 956.

⁵⁴⁴ Vgl. Praktikum S. 127.

⁵⁴⁵ Sie sind im wesentlichen meinem Referat [Die Naturwissenschaften IV (1916) S. 629] entnommen, doch wurde der heutige Stand der Methoden tunlichst berücksichtigt.

capillaren Stielen und mit Erweiterungen versehen, die eine wichtige Rolle bei der Erzielung der Gewichtskonstanz spielen. Die feste Substanz befindet sich in einem Platinschiffchen, die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom vorgenommen. Bei der Verbrennung von Flüssigkeiten ist eine besondere, einfache Vorrichtung zum Abwiegen notwendig. Die eigentliche Verbrennung dauert nur 20–25 Minuten. Die erforderliche Substanzmenge beträgt 3–5 mg.

b) Stickstoffbestimmungen sind sowohl nach dem Prinzip der Dumasschen, wie nach dem der Kjeldahlschen Methode möglich.

α) Beim Dumasschen Verfahren benutzt Pregl ein Verbrennungsrohr aus Hartglas von 8–9 mm Durchmesser und 40 cm Länge. Es ist an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen, an die das „Mikroazotometer“ angeschlossen wird. Am anderen Ende tritt die Kohlensäure aus einem Kippschen Apparate ein, in dem unter Anwendung einiger einfacher Kunstgriffe ein möglichst luftfreies Gas erzeugt wird. Das Mikroazotometer ist dem Schiffchen Auffangapparat nachgebildet, es faßt 1,2 bis 1,5 cm³, gestattet 0,01 cm³ abzulesen und 0,001 cm³ zu schätzen. Eine Bestimmung erfordert je nach dem Stickstoffgehalt der Substanz 2–4 mg. Versuchsdauer 20–25 Minuten.

β) Stickstoffbestimmungen nach einem Mikro-Kjeldahl-Verfahren hat zuerst F. Pilch (in meinem Institut) ausgeführt⁵⁴⁷, da das Preglsche Verfahren etwas einfacher ist, soll es allein besprochen werden. Pregl erhitzt die Substanz (3–5 mg) mit 1 cm³ Schwefelsäure unter Zusatz von Kalium- und Kupfersulfat in einer birnformig erweiterten Hartglasproberöhre, aus der auch das Abdestillieren des Ammoniaks (im Dampfstrom) vorgenommen wird. Als Maßflüssigkeiten dienen $\frac{1}{70}$ normale Lösungen von Säure und Lauge, die von vornherein eine kleine Menge des Indikators (Methylrot) enthalten⁵⁴⁸. Die Buretten fassen 10 cm³ und sind in $\frac{1}{20}$ cm³ geteilt — (Mikro-Kjeldahl-Verfahren haben auch Ivar Bang u. a. angegeben⁵⁴⁹).

γ) Zu physiologisch-chemischen Zwecken werden vielfach colorimetrische Methoden angewandt, einige einschlägige Andeutungen folgen unten bei Harnstoff, § 63.

c) Bestimmung von Halogen und Schwefel. Die ersten Bestimmungen dieser Art führte ich gemeinsam mit J. Donau aus⁵⁵⁰; dabei wurde die Substanz nach dem Verfahren von Carius oxydiert. Auch Pregl wandte dieses Prinzip ursprünglich an⁵⁵¹, ging aber dann zu einem neuen Weg über⁵⁵². Hierbei befindet sich die Substanz in einem Schiffchen, das in einem Verbrennungsrohr liegt. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom unter Verwendung eines Platinsterns als katalytischen Mittels. Das freigewordene Halogen wird mittels einer etwas Sulfit enthaltenden Sodalösung im kalten Teil des Rohrs absorbiert, diese Lösung ist zu dem Zweck auf Porzellanschrot verteilt. Nach der Verbrennung wird das Chlorion aus der mit Säure übersättigten und mit Perhydrol versetzten Sodalösung mittels Silbernitrat gefällt und das Halogensilber mittels des Filterröhrchens gesammelt. Substanzmenge 2–5 mg, bei Jodbestimmungen 5–10 mg.

Bei der Schwefelbestimmung wird ähnlich verfahren⁵⁵³; das Porzellanschrot ist aber in diesem Falle bloß mit Perhydrol benetzt. Die entstandene Schwefelsäure titriert man bei Abwesenheit von Halogen und Stickstoff unmittelbar nach der Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds sonst muß mittels Chlorbarium gefällt werden.

d) Wir bemerken schließlich, daß Pregl auch Vorschriften für die Ermittlung von Phosphor, Arsen⁵⁵⁴ und von Metallen ausgearbeitet hat⁵⁵⁵.

⁵⁴⁷ M 32 (1911) 21. Erste Auflage dieses Buches S. 10 u. 124.

⁵⁴⁸ Titrierverfahren auszugsweise abgedruckt im Praktikum S. 75.

⁵⁴⁹ Bang, Mikromethoden z. Blutuntersuchung S. 14. München 1922.

⁵⁵⁰ M 30 (1909) 745. ⁵⁵¹ Abderhalden I c 1350. ⁵⁵² O A 122.

⁵⁵³ O A 140. ⁵⁵⁴ O A 151. ⁵⁵⁵ O A 160.

Endlich besteht noch die Möglichkeit der Bestimmung von Methoxyl usw.⁵⁵⁶ sowie die des Molekulargewichts nach der Siedemethode⁵⁵⁷

Bemerkt sei schließlich, daß die quantitative, organische Mikroanalyse auch zu technischen Zwecken (z B Analyse von Kohlen und bitum Schiefer usw.) empfohlen wurde⁵⁵⁸

Spezielle Reaktionen.

I Klasse: Methanderivate.

§ 55. Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate.

Spezielle mikrochemische Reaktionen sind kaum bekannt, es genüge der Hinweis auf die große Beständigkeit der Paraffine gegenüber Lauge, konz Schwefelsäure und Permanganat, ferner der Hinweis darauf, daß die flüssigen Paraffine Jod mit violetter Farbe lösen — Kunstliches und natürliches russisches Vaseline können im Polarisationsmikroskop unterschieden werden⁵⁵⁹ Bei den Olefinen kann das Reagens von Deniges Anwendung finden Es wird durch Zusammenbringen von 5 g Quecksilberoxyd, 20 cm³ konz Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser bereitet und gibt beim Erwärmen, oft auch in der Kälte, mit Olefinen — Athylen ausgenommen — und mit tertiären Alkoholen eine hellgelbe bis rötliche Fällung Bei Amylen (und Trimethylcarbinol) ist sie hellgelb Für die Mikroanalyse dürfte sich u a Osmiumsäure eignen⁵⁶⁰, die z B mit Amylen kräftig reagiert, mit gesättigten Kohlenwasserstoffen, z B Petroläther, hingegen unverändert bleibt Von den Halogensubstitutionsprodukten erwähnen wir das Jodoform, das aus Alkohol in den charakteristischen Krystallen ausfällt, welche sogleich erwähnt werden sollen⁵⁶¹

§ 56. Einwertige Alkohole und ihre Derivate.

1 Methylalkohol gibt beim Erwärmen mit amorphem Bebeerin in kurzer Zeit prismatische Stäbchen des kristallisierten Präparats Die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart von 50% Athylalkohol⁵⁶², ob sie charakteristisch ist, muß ich mangels eigener Erfahrung dahingestellt sein lassen

2 Athylalkohol. Die Jodoformreaktion wird im Spitzröhrchen ausgeführt Man versetzt die Probe mit Kalilauge, er-

⁵⁵⁶ O 4 178 ⁵⁵⁷ O A 194

⁵⁵⁸ Strebing, Osterr Ch-Z 22 (1919) 67, Benedetti-Pichler, Fr 61 (1922) 319, Gault u Nicloux, C 1924, II, 1875, Dolch u Strebing, Mch II (1924) 94 Gesell u Dittmar, C 1926, I, 183 — Über Schwefelbestimmung im Leuchtgas s Mylius u Huttner, B 49 (1916) 1428 — Über Best d Schwefels als Benzidinsulfat s Drummond sowie Zimmerlund und Svanberg, C 1916, II, 1190 u 1922, IV, 1094 Über Jodbestimmung nach v Cholnoky s C 1924, II, 1721

⁵⁵⁹ L Gurewitsch, Wissensch Grundl d Erdölverarbeitung, Berlin 1924 Auch auf die starke Fluoreszenz des Vasclins im UV-Licht sei aufmerksam gemacht

⁵⁶⁰ Vgl Neubauer, Z angew Ch 15 (1902) 1036 oder Ch Z 26 (1902) 944 Eine ausführlichere Mitteilung scheint nicht erschienen zu sein

⁵⁶¹ Über Best von Chloroform s M Nicloux, C 1925, I, 734

⁵⁶² M Scholtz, Arch d Pharm 250 (1912) 684, zit nach Rosenthaler, l c 62, wo auch S 63 ff z B über den Nachweis von Methylalkohol in Trinkbranntwein nachzulesen ist Über Bestimmung von Methylalkohol s Bildsten, Biochem Z 146 (1924) 361, C 1924, II, 353

warmt, fugt Jod-Jodkalium (1 : 1 : 10) bis zur Gelbfärbung und dann nochmals Lauge bis zum Farbloswerden hinzu. Von den Reagenzien bringt man einige Tropfen auf einen Objektträger und überträgt die erforderlichen kleinen Mengen mit dem Ruhrhaken oder einem sehr dünnen Glasstabchen in den Probetropfen. Mittels schwacher Vergrößerung wird meist nur ein gelblicher Staub zu sehen sein, es ist dann ein starkes Objektiv (Vergr. 400—600) anzuwenden. Gelbe Sechsecke und andere an Schneesterne erinnernde Formen, Empfindlichkeitsgrenze etwa 10—20 µg Alkohol. — Das Arbeiten auf dem Objektträger empfiehlt sich wegen der Flüchtigkeit des Jodoforms nicht, es sei denn, daß man sich mit der Feststellung des Geruchs begnügt, wobei fabelhaft kleine Mengen entdeckt werden können⁵⁶³. Wir erinnern daran, daß die Reaktion nicht bloß vielen Alkoholen zukommt, sondern auch zahlreichen anderen Verbindungen, z. B. Aceton, Acetaldehyd, Milchsäure usw.⁵⁶⁴

3 Die Erscheinung, daß sich gewisse Alkohole, z. B. Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol, aus wässrigen Lösungen mittels Chlorcalcium und anderen Salzen abscheiden lassen, kann zu einer Reaktion verwertet werden. Der zu prüfende Tropfen wird im Spitzröhrchen mit etwas Salzsäure, ferner mit festem Chlorcalcium und einer Spur Jod versetzt. Letzteres verleiht dem abgeschiedenen Tropfen eine braune Farbe, wodurch dessen Auffindung erleichtert wird. Ist die Lösung trüb, so wird sie natürlich zentrifugiert. Prüfung bei ganz schwacher Vergrößerung.

4 Die Oxydation des Alkohols zur Carbonsäure geschieht mittels Chromsäure (z. B. 50 g Kaliumbichromat, 28 cm³ konzentrierte Schwefelsäure und 300 cm³ Wasser, Beckmannsche Mischung), zur Destillation dient z. B. das Retortchen, das in Abb. 29 S. 56 in natürlicher Größe aufgezeichnet ist. Handelt es sich um den Nachweis der Essigsäure, so hebt man den in der -Biegung angesammelten Tropfen mittels einer Capillare heraus und bringt ihn (s. u.) auf dem Objektträger mit Uranylformiat und Natriumformiat zusammen. — Über quantitative Alkoholbestimmung siehe z. B. Ripper und Wohacks sowie Widmarks Arbeiten^{564a}.

5 Äthylmercaptan. a) Trägt man in die heiße alkoholische Lösung des Mercaptans gelbes Quecksilberoxyd ein, so löst es sich auf, beim Abkühlen kristallisiert das Mercaptid $(C_2H_5S)_2Hg$ aus silberglänzenden Blättchen, vorwiegend regelmäßige Sechsecke, Sterne, oft auch rhomboidal umgrenzte Gebilde.

⁵⁶³ Nach M. Berthelot z. B. (C. 1904 II 7) $\frac{1}{100}$ eines Billionstel-Gramms Jodoform. Es wäre sehr wünschenswert, daß die Versuche von anderer Seite wiederholt werden würden, da die Reizschwelle bei verschiedenen Personen eine verschiedene sein konnte. ‡ Über Jodoform s. C. 1911, I, 541.

⁵⁶⁴ Vgl. z. B. H. Meyer O. A. 474.
^{564a} C. 1917, II, 83, C. 1923, II, 987. Ferner W. M. Fischer und A. Schmidt, B. 59 (1926) 679.

Polarisation kräftig, die Sterne verschwinden beim Drehen zwischen + Nicols auf einmal (nicht strahlenweise), die Ausloschungsrichtung geht bei den Sechsecken einer Kante parallel

Erwärmt man die alkoholische Lösung des Mercaptids mit einer Spur Jodoform, so erscheint die von Jackson und Oppenheim⁵⁶⁵ beschriebene Verbindung in prächtigen Nadelbüscheln — Auch die Verbindung $C_6H_5S \cdot HgCl$ ist mittels Sublimat leicht in Krystallen (dünne, stark polarisierende Blätter) zu erhalten. Man arbeitet am einfachsten im verstopften Spitzröhrchen oder in einer (zugeschmolzenen) Capillare, die auf dem Wasserbad erhitzt werden

b) Alkalische Mercaptanlösungen geben (allgemeine Reaktion auf Mercaptane)⁵⁶⁶ mit Nitroprussidnatrium eine intensive Violettrotfärbung, Isatinschwefelsäure erzeugt prächtige Grünfärbung. Für diese Reaktionen kann man z. B. auch die Lösung des Bleisalzes in Natronlauge verwenden

c) Um Mercaptan neben Schwefelwasserstoff nachzuweisen, benutzt man Papier, das mit Alkaliumplumbit und Nitroprussidnatrium getränkt ist. Man erhält eine innere, schwarze Zone (H_2S -) und einen violetten Saum (Mercaptan-Wirkung)⁵⁶⁷

6 Äthylsulfid bildet mit Brom gelbe Oktaeder der Verbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$, ferner zahlreiche Metallderivate, von welchen sich viele zum mikrochemischen Nachweis eignen dürften. Über Allylsulfid vgl. z. B. die Angaben in Schneider-Zimmermann⁵⁶⁸

7 Stickstoffbasen der Alkyle. H. Behrens gibt u. a. folgende Gruppenreaktionen⁵⁶⁹ an:

a) Monamine sowie quartäre Basen geben Verbindungen vom Charakter des Magnesium-Ammoniumphosphats und Doppelsalze mit Uranylacetat. Diamine bilden derartige Salze nicht, wohl aber solche vom Typus des Natriumammoniumphosphats

b) 10^{0/100}ige Natriumjodatlösung gibt mit primären Basen in neutraler Lösung krystallinische Verbindungen⁵⁷⁰

c) Ferrocyankalium und Salzsäure liefern Krystallfällungen mit den tertiären (E. Fischersche Reaktion) und quartären Basen

d) Als weitere Gruppenreagenzien kommen zur Anwendung Platinchlorid für sich oder gemischt mit Natriumjodid (d. h. als Wasserstoffplatin-(IV)-Jodid), Platinchlorur, Palladiumchlorur, Chloranil

e) Diesen Reaktionen können noch einige hinzugefügt werden:

α) Die bekannte Isonitrilreaktion, die wegen ihrer Empfindlichkeit den Mikroreaktionen zugerechnet werden darf. Sie ist für primäre Amine bekanntlich charakteristisch, nur sei bemerkt, daß auch aromatische Säureamide, wenn auch viel schwächer, die Reaktion geben, selbst an Stasschem Salmiak ist sie angeblich beobachtet worden⁵⁷¹

⁵⁶⁵ B. 8 (1875) 1032. ⁵⁶⁶ Neuberg u. Nord, B. 47 (1914) 2267.

⁵⁶⁷ Deniges, Compt. rend. 108 (1889) 350. (Zitiert nach Neuberg u. Nord, l. c.)

⁵⁶⁸ Botanische Mikrotechnik, S. 194, Jena 1922. ⁵⁶⁹ Fr. 41 (1902) 269.

⁵⁷⁰ Deniges, Compt. rend. 171 (1920) 177. C. 1920, IV, 456.

⁵⁷¹ H. Meyer, O. A. 915. Über die Reakt. von Rimini, S. C. 1898, II, 132.

β) Weiters erwähnen wir die ebenfalls sehr empfindliche Reaktion, welche auf der Umwandlung der primären Amine in Senföle nach A W v Hofmann⁵⁷² und W Weith⁵⁷³ beruht. Die alkoholische Lösung des Amins wird mit 1—2 Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt, einige Stunden stehen gelassen und dann auf dem Wasserbad eingedunstet. Den Rückstand (z B athylsulfo-karbaminsaures Athylamin) erwärmt man mit etwas Eisenchlorid, wodurch ein Senföle gebildet wird, das man am Geruch erkennt. Empfindlichkeitsgrenze z B 1,5 mg Athylamin. Ammoniak liefert unter solchen Bedingungen Rhodanammonium bzw dessen Eisenreaktion.

γ) Gesättigte Kalilauge bewirkt Abscheidung der freien Basen in Tropfenform, soweit dies der Siedepunkt gestattet, d h (gewöhnliche Temperatur vorausgesetzt) z B bei den Athylaminen. Die überaus zarten Konturen verlangen kleine Blendenöffnung und lassen die Tropfen von Luftblasen leicht unterscheiden.

Zur Gruppenscheidung benutzt Behrens vor allem Benzolsulfochlorid⁵⁷⁴ und Dinitro- α -naphthol, bei der weiteren Trennung nochmals Platinchlorid.

Besondere Reaktionen. Über die Aminbasen der Fettreihe (u a Basen) liegt eine Arbeit von Bolland⁵⁷⁵ vor, der die folgenden Angaben entnommen werden.

1 Methylamin

Kaliumwismutjodid gibt orangegelbe, hexagonale Platten und Rosetten, ähnliche Krystalle liefern auch Di- und Trimethylamin, doch fallen sie beim letzteren kleiner aus.

Natriumbromaurat⁵⁷⁶ gelblich- bis dunkelrote Rechtecke und sechsseitige Tafeln von gerader Auslöschung.

Natriumjodoaurat schwarze rechtwinkelige Kreuze und Quadrate. Platinchlorid gelbe Prismen von gerader Auslöschung.

Natriumbromoplatinat rote, lebhaft polarisierende sechsseitige rhomb Platten und Prismen, gerade Auslöschung.

Phosphormolybdänsäure kleine Rauten getranzte Tafelchen.

Pikrinsäure lange, gelbe Platten und Rhomboide gerade Auslöschung dichroitisch hellgelb-gelb.

2 Dimethylamin

Natriumbromaurat blutrote lange Stäbchen und Rhomboide bis 500 μ lang, gerade Auslöschung spitzer Winkel 57°.

Natriumjodoaurat wie Methylamin, aber kleinere Krystalle.

Platinchlorid sechsseitige Platten Sargdeckel-Formen gerade Auslöschung.

Natriumbromoplatinat tiefrote Nadeln.

Phosphormolybdänsäure wie Methylamin.

Silicowolframsäure glasglitzernde dicke Platten kurze Prismen und Rhomboide spitzer Winkel 71°.

⁵⁷² B 3 (1870) 768, 8 (1875) 107. ⁵⁷³ Dasselbst 8 (1875) 461.

⁵⁷⁴ Über optisches Verhalten einiger hierher gehörenden Verbindungen s Vorländer u Nolte, B 46 (1913) 3212.

⁵⁷⁵ M 29 (1908) 965. Vgl auch z B Rasik Lal Datta, C 1913, I, 2021.

⁵⁷⁶ Mischung von Natriumbromid und Goldchlorid, analog ist „Natriumjodoaurat“ eine Mischung von Natriumjodid und Goldchlorid usw.

Pikrinsaure langgestreckte gelbe Tafeln
Chloranil, in fester Form in die Lösung der freien Base gebracht,
liefert teils sehr dünne, teils dickere Nadeln

3 Trimethylamin.

Natriumbromaurat purpurrote Nadeln, oft dreistrahlige Sterne bildend, manchmal Tafeln und Blätter

Natriumbromoplatinat feiner roter Niederschlag, teilweise Kristalle, den vorigen ähnlich

Phosphormolybdän- und Silicowolframsäure geben meist undeutlich kristallinische Fällungen

Pikrinsaure Nadeln und Prismen

Nach Woodward und Alsberg⁵⁷⁷ kann Trimethyl- (und Triäthyl-) Amin in Gegenwart von Ammoniak und der entsprechenden primären und sekundären Base mittels Mayerschem Reagens (45 g HgJ₂ und 33 g KJ in 100 cm³) nachgewiesen werden, da es in verdünnten, sauren Lösungen Niederschläge gibt. Der Versuch gelingt mit 0,5 mg salzsaurem Trimethylamin, indem man zur Lösung einige Tropfen Reagens hinzufügt und mit einer Mischung von Chloroform und Essigäther (1:1) schüttelt. Verdampft man den so erhaltenen Auszug, so zeigt der Rückstand die gelbe Trimethylaminverbindung neben dem roten Jodquecksilber.

Jodjodkalium gibt nach Deniges⁵⁷⁸ mikroskopische dunkle Oktaeder, Sterne, Tafeln. Lösung schwach sauer. Kratzen!

4. Äthylamin

Kaliumwismutjodid Stäbchen, Sechsecke, Rhomben, Diäthylamin gibt eine ähnliche Reaktion

Goldchlorid gelbe dichroitische Nadeln (hellgelb-gelb)

Natriumbromaurat rote Nadeln und Rhomben, gerade Auslöschung, spitzer Winkel 63°

Pikrinsaure große, gelbe, flache Sechsecke und Rhomboide

5 Diäthylamin

Natriumbromaurat lange, dünne, gelbbraune Prismen

Pikrolonsäure (in alkoholischer Lösung) erst gelbgrüner Niederschlag, dann fluoreszierende⁵⁷⁹ Nadeln und Prismen

6. Triäthylamin

Kaliumwismutjodid erst Tropfen, dann Nadelsterne

Goldchlorid gelbe Rechtecke mit gerader Auslöschung

Natriumbromaurat teils nicht kristallinischer Niederschlag, teils rechteckige Formen wie vorher

Ferrocyankalium rechteckige und schiefwinklige Platten, Prismen, gerade Auslöschung

Pikrinsaure gelbe Nadelsterne

Vgl. übrigens Trimethylamin

§ 57. Aldehyde und Ketone.

H. Behrens⁵⁸⁰ benutzt vor allem Phenylhydrazin⁵⁸¹ und p-Nitrophenylhydrazin als allgemeine Reagenzien. Diese beiden

⁵⁷⁷ C 1921, IV, 319 Orig. Journ. Biol. Chem. 46 (1921) 1. Vgl. Rosenthaler, 520 ⁵⁷⁸ Fr 51 (1912) 314

⁵⁷⁹ Mir ist es bisher nicht möglich gewesen, die Fluoreszenz am mikroskopischen Präparat wahrzunehmen. Ich würde eine Prüfung mit UV-Licht empfehlen. #

⁵⁸⁰ Chem.-Ztg. 1902, 1125, 1152, 1903, 1105, C 1903, I, 94, 1903, II, 1471

Stoffe gelangen als salzsaure Verbindungen zur Anwendung, beim ersteren ist Natriumacetat zuzufügen, beim letzteren nicht. Paranitrophenylhydrazin kann auch als Base verwendet werden, man arbeitet dann in alkoholischer bzw. essigsaurer Lösung.⁵⁸² Zur Prüfung auf das Reduktionsvermögen, welches bekanntlich nur den Aldehyden zukommt, verwendet man entweder ammoniakalische Silberlösung, der eine Spur Natronlauge zugesetzt worden ist, oder erwärmt mit einer Mischung von Chinolin, Salzsäure und Ferricyanalkalium, welche im gegebenen Fall Quadrate, Rechtecke und Rauten von ferrocyanwasserstoffsäurem Chinolin abscheidet. Weiter ist Urethan ein Mittel, um Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden, nur die ersteren bilden leicht Kondensationsprodukte. Zur Ausführung ist zu bemerken, daß Urethan in fester Form, der Aldehyd in möglichst konzentrierter Lösung angewendet und daß konzentrierte Salzsäure hinzugefügt werden soll. Nachdem das Gemisch eine Weile sich selbst überlassen war, setzt man Wasser zu, worauf das Kondensationsprodukt ausfällt.

Über die wunderschöne Methonreaktion vgl. die Abhandlung D. Vorlanders.^{582a}

Von den vielen auf kleine Substanzmengen anwendbaren Makroreaktionen erwähnen wir die folgenden.⁵⁸³

a) Wird eine verdünnte, z. B. 1%ige wässrige oder alkoholische Lösung eines salzsauren Metadamins mit der wässrigen oder alkoholischen Lösung eines Aldehyds oder Ketons versetzt, so entsteht eine intensive Fluoreszenz, die nach etwa 2 Stunden ihren Höhepunkt erreicht. Gemischte Ketone und Ketonsäuren geben die Reaktion nicht. Auf Alkalizusatz verschwindet die Fluoreszenz, etwas Säure stellt sie wieder her. Es wird im allgemeinen empfohlen, die Reaktion wenn möglich in wässriger Lösung auszuführen. Für das Arbeiten im kleinen Maßstabe habe ich mit alkoholischen Lösungen bessere Erfahrungen gemacht. Nach dem Mischen erwärmt man einen Augenblick die Kontrollprobe (salzsaures m-Phenylendiamin in Alkohol) wird in der Regel auch eine schwache Fluoreszenz aufweisen, daher Vorsicht!

b) Reaktion der Aldehyde mit fuchsin-schwefeliger Säure: man versetzt eine verdünnte (0,025%) Fuchsinlösung mit so viel schwefeliger Säure, bis eben Entfärbung eintritt und benutzt diese Lösung (welche haltbar ist) als Reagens. Aldehyde färben es violett bis rot. Noch empfindlicher ist

c) die Reaktion von E. Fischer und Penzoldt: Man löst reine Diazobenzolsulfosäure in 60 T. kaltem Wasser und wenig Lauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und laßt ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10–20 Minuten eine rotviolette Färbung.

d) In vielen Fällen leistet Semicarbazid gute Dienste, auch substituierte Semicarbazide dürften sich bewahren, doch scheint die Mikrochemie davon kaum Anwendung gemacht zu haben.⁵⁸⁴ (H.)

e) van Eck⁵⁸⁵ benutzt Benzidin in eisessigsaurer Lösung als Reagens bzw. damit getränktes Papier, orange bis rote Reaktionsprodukte.

⁵⁸¹ Vgl. hierzu namentlich Emil Fischer, B. 17 (1884) 572.

⁵⁸² H. Meyer, O. A. 791. ^{582a} B. 58 (1925) 2656.

⁵⁸³ H. Meyer, O. A. 823 ff.

⁵⁸⁴ Vgl. etwa Kr. 58 (1919) 291 oder C. 1915 I 1318, 1342.

⁵⁸⁵ C. 1924, I, 434.

Von speziellen Reaktionen bringen wir folgende kleine Auswahl

1 Formaldehyd⁵⁸⁶ kann a) in Hexamethylentetramin (Urotropin) übergeführt werden man setzt einen Überschuß von Ammoniak, hernach Ferrocyankalium und Salzsäure zu, worauf rhomboidale und sechsseitige Tafelchen der Ferrocyanwasserstoffverbindung entstehen Ein Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden, sonst bilden sich die großen Rauten des chlorwasserstoffsäuren Salzes Quecksilberchloridlosung erzeugt einen regular krystallisierenden Niederschlag (auch drei- und mehrstrahlige Sterne) Kaliumquecksilberjodid liefert hexagonale, hellgelbe Sterne⁵⁸⁷ Das Perchlorat⁵⁸⁸ bildet quadratische Krystalle, die sich bald in Kreuze verwandeln Am schonsten aus der Losung in Glycerin Empfindlichkeit 1 μ g Schmelzpunkt 181,5° Nach C van Zijp (Zitat⁴⁸⁰) ist Jodjodkalium (1 : 100) ein empfindliches Reagens, das 0,3 μ g Urotropin nachzuweisen gestattet^{588a}

b) V Grafe gibt folgende Reaktion als charakteristisch für Formaldehyd an man läßt die (wässrige oder alkoholische) Losung zu einer Auflösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure fließen Wässrige Lösungen bewirken zuerst eine Fällung von Diphenylamin, hierauf entsteht ein smaragdgrüner Ring Alkoholische Lösungen erzeugen nur die grüne Färbung Bei starker Verdünnung ist außerdem gelbgrüne Fluorescenz zu sehen Die Färbung ist stabil, meist im Gegensatz zu der, welche andere Aldehyde hervorbringen (Acetaldehyd rot, Propion-, Isobutyraldehyd gelbgrün, dann rot, Benzaldehyd, Vanillin purpurrot) Die Reaktion erfordert eine etwas erhöhte Temperatur, sie stellt sich in der Proberöhre von selbst ein, beim Arbeiten auf dem Objektträger muß erwärmt werden⁵⁸⁹

2 Acetaldehyd a) Überführung in Chinaldin nach Behrens⁵⁹⁰ Man destilliert nach Zusatz von Schwefelsäure ein Viertel der zu untersuchenden Flüssigkeit ab und schüttelt das Destillat nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit einem Tropfen Anilin Bei Gegenwart von Acetaldehyd trübt sich die Mischung bald, nach einer Weile wird mit Petroläther ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand dieser Ausschüttlung im vierfachen Volumen konzentrierter Salzsäure gelöst, diese Lösung eine Stunde sieden gelassen und danach eingedampft (A) Man löst das evtl entstandene Chinaldin in einem Tropfen Wasser und teilt in 2 Teile den einen prüft man mit Ferrocyankalium und Salzsäure, den anderen mit Platinchlorid Dieser scheidet rotlichgelbe schiefwinkelige Stäbchen und Rosetten (auch lange Nadelbuschel) ab, jener bildet lichtgelbe Kuboide Die Reaktion ist auch bei Gegenwart von Formaldehyd brauchbar, nur enthält dann der Rückstand A einen rotgelben amorphen Farbstoff

⁵⁸⁶ Romijn, Fr 36 (1897) 44, Behrens l c

⁵⁸⁷ S auch Rosenthaler, 128

⁵⁸⁸ V Cordier, M 43 (1922) 525

^{588a} Über Urotropin als mikrochemisches Reagens s Vivario u Wagenaar, C 1917, II, 244, Fr 58 (1919) 228, 67 (1925) 298

⁵⁸⁹ Z f w Mikroskopie, XXIII, 369 ⁵⁹⁰ l c

b) Man versetzt mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat und engt die Probe stark ein es entstehen die farblosen Rhomboide und Linsen der bekannten kondensierten Verbindung, welche stark polarisieren und einen Auslöschungswinkel von 33^0 besitzen Formaldehyd liefert bei gleicher Behandlung eine gelatmose Masse, welche aus feinen Nadeln besteht (Behrens)

Para- und Metaldehyd werden durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure in gewöhnlichen Aldehyd übergeführt

3 Chloralhydrat⁵⁹¹ a) Salzsaures Phenylhydrazin und Natriumacetat liefern ein charakteristisches Kondensationsprodukt, welches in farblosen Nadeln krystallisiert Sie besitzen gerade Auslöschung und positiven Charakter der Doppelbrechung Nach einiger Zeit färben sie sich gelb bis braun

b) Gelbes Schwefelammon trübt die Lösung von Chloralhydrat, die Trübung ist zuerst weiß, später rosa, beim Eindampfen der Probe entstehen rote Tropfchen, in Alkohol löslich

c) Mittels wenig konzentrierter Lauge kann die Spaltung in Chloroform und Ameisensäure in der Kälte durchgeführt werden Eistees bildet Tropfchen, die man nach dem Neutralisieren bei Zusatz von einer Spur Jod leicht als solche erkennt Soll die Ameisensäure nachgewiesen werden, so dampfe man unter Vermeidung eines Überschusses von Atzalkali ab und prüfe den in wenig Wasser gelösten Rückstand mittels Ceronitrat, wie unten angegeben

d) Konzentrierte Schwefelsäure bildet Chloral, das sich in Tropfchen abscheidet, sie lösen Jod mit brauner Farbe und verschwinden bei Zusatz von Wasser Sehr empfindlich und wohl auch charakteristisch

4 Akrolein a) Anilin liefert einen gelbbraunen amorphen Niederschlag

b) Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin liefert orangetarbig charakteristische Steinchen Das Reagens ist in Wasser zu lösen die Lösung notigentlich mittels einer Spur Essigsäure zu klären⁵⁹²

5 Aceton⁵⁹³ a) Chlorcalcium in Substanz bewirkt Abscheidung aus der wässrigen Lösung

b) Salzsaures Semicarbazid und Kaliumacetat geben bei richtiger Dosierung das krystallisierte Semicarbazid⁵⁹⁴

c) Jodoformreaktion, vgl S 202

d) o-Nitrobenzaldehyd und Lauge bilden blaue Flecken von Indigo

e) Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin reagiert unter Bildung von schieß abgeschnittenen Stäbchen, Acetaldehyd gibt eine ganz ähnliche Reaktion

⁵⁹¹ Für Reakt a—c vgl Behrens-Kley O A 69

⁵⁹² Behrens, Chem-Z 1903 1105 Vgl Glycerin, S 59

⁵⁹³ Dasselbst 1902, 1152, über die Reaktion von Rimini S C 1898 II 132

⁵⁹⁴ S z B Rupe, Experimentieren (Braunschweig 1909) S 61

f) Zahlreiche quantitative Methoden sind zu klinischen Zwecken ausgearbeitet worden. Obschon diese Art von Methoden außerhalb des Rahmens des Buches liegt, sei folgendes erwähnt. Das Aceton kann entweder frei im Harn enthalten sein oder beim Erwärmen z. B. mit Salzsäure durch Spaltung von β -Oxybuttersäure entstehen. Ersteres erhält man z. B. beim Luftdurchleiten des mit Oxalsäure angesäuerten Harns. Im einen wie im anderen Falle ergibt sich eine Acetonlösung, deren Gehalt z. B. durch Überführung in Jodoform ermittelt werden kann.⁵⁹⁵

§ 58. Einbasische Fettsäuren.

1 Ameisensäure a) Charakteristisch ist das Cerosalz⁵⁹⁶ man versetzt die Lösung mit Ceronitrat, evtl. unter Zusatz von Magnesiumacetat, wenn freie Säure zugegen ist, und läßt eindunsten (Freie wässrige Ameisensäure wird am besten mit überschüssiger Magnesia im Spitzrohrchen erwärmt und dann zentrifugiert). Es entstehen farblose Aggregate, die wie Pentagondodekaeder aussehen und zwischen gekreuzten Nicols ein Polarisationskreuz zeigen. Oft erhält man Kugeln, die dasselbe optische Verhalten aufweisen.

b) Zur weiteren Identifizierung wird man etwa noch das Silber- und das Bleisalz benutzen, ersteres krystallisiert aus neutraler oder schwachsaurer Lösung und bildet graue zerfaserte Tafeln und Sterne mit zartem Umriß, welche sich in kurzer Zeit schwarzen.⁵⁹⁶

c) Wieland⁵⁹⁷ benutzt das Bariumsalz.

d) Czapek weist Ameisensäure mittels Sublimat nach: man erwärmt auf 70–80° und erhält Kryställchen von Kalomel.⁵⁹⁸

e) Über quantitative Mikrobestimmung der Ameisensäure siehe Fr. Wohacks Arbeit.⁵⁹⁹

2 Essigsäure a) In vielen Fällen wird man die bekannte Kakodylreaktion einer speziell mikrochemischen Reaktion vorziehen.

b) Zur Überführung in Natriumuranylacetat dient eine Mischung von Uranylformiat und Natriumformiat, welche beim Zusammenbringen mit Acetaten die bekannten Tetraeder (S. 176) liefert. Anstatt der eben erwähnten Mischung kann auch Natriumuranylpropionat angewendet werden. Ammonsalze oder Buttersäure beeinträchtigen die Sicherheit der im übrigen sehr verlässlichen Reaktion (Behrens-Kley).⁶⁰⁰

c) Kupferacetat bildet Rauten mit kräftigem Pleochroismus von blau nach gelbgrün.⁶⁰¹

⁵⁹⁵ S. z. B. Pincussen, Mikromethodik (Leipzig 1923). Ferner z. B. (Autornamen weggelassen) C. 1907, II, 431, 1914, I, 821, 1917, II, 708, 1919, II, 549, 1919, IV, 1033, 1920, II, 753, 1922, II, 732, 1922, IV, 352, 822, 1160, 1923, II, 949, IV, 138, 1924, I, 1839, Hoppe-Seyler-Thierfelder, 847.

⁵⁹⁶ Haushofer, 46. Behrens-Kley, O. A. 311 ff.

⁵⁹⁷ B. 45 (1912) 683. ⁵⁹⁸ Richters Referat S. 212.

⁵⁹⁹ Z. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel 42 (1921) 290, C. 1922, II, 754, Elser, C. 1924, I, 1945.

⁶⁰⁰ I. c. Über Darstellung von Uranylformiat s. Praktikum S. 135. Über die Reaktion selbst s. a. Barlot und Brenet, C. 1922, II, 1155.

⁶⁰¹ Groth, Chem. Krystallogr. III, 66.

d) Das Silbersalz bildet hauptsächlich langgestreckte Sechsecke, die sich in etwa 100 T Wasser lösen und gerade Ausloschung zeigen Auch andere Formen und Aggregate kommen vor⁶⁰²

3 Propionsaure Behrens⁶⁰³ gibt das Bariumsalz als besonders charakteristisch an, man erhält es nach Zusatz von Bariumacetat zu der zu prüfenden Lösung, z B dem Calciumsalz, in Form oktaederähnlicher Krystalle, die lebhaft polarisieren, nach den Achsen auslöschen und einen spitzen Winkel von 62° besitzen⁶⁰⁴ Das Kupfersalz ahnelt dem Acetat, ist aber weniger dichroitisch⁶⁰⁵

4 n-Buttersaure Beim Zusammenbringen von Kupfer- oder Silbernitrat mit buttersaurem Calcium erhält man nach Behrens-Kley⁶⁰⁶ entweder flockige Fällungen oder (bei höherer Temperatur) ölige Tropfen Das Kupfersalz krystallisiert langsam spontan, schneller auf Zusatz von Alkohol in gestreckten Sechsecken, die entweder einen Endwinkel von 90° oder einen solchen von 115° aufweisen Im ersten Fall ist der Ausloschungswinkel 40° , im letzten 16° Auch Rauten mit einem spitzen Winkel von 65° , Zwillingen und anderen Formen kann man begegnen Das Silbersalz bildet ziemlich charakteristische Nadeln, auch monokline Prismen⁶⁰⁷

5 Isovaleriansaure bildet ein charakteristisches Kupfersalz, welches z B aus freier Säure und Kupferacetat erhalten werden kann Die Abscheidung erfolgt unter ähnlichen Umständen wie beim buttersauren Salz, die Krystalle sind dunkelgrün, nicht dichroitisch, teils sechseckige Scheiben, teils rechteckige Tafelchen und Prismen, auch Zwillinge und Kugeln Sie erscheinen auch bei Gegenwart von Buttersäure (Behrens) Das Salz ist sublimierbar, in kleiner Menge von Objektträger zu Objektträger Als Sublimat erhält man erst einen unscheinbaren Staub, später entstehen daraus zumal beim Anhauchen, grüne Kugeln und Sterne Sublimiert man im Vakuum (Spitzrohrchen oder ausgezogenes Rohrchen) so findet anscheinend keine nennenswerte Zersetzung statt und es gelingt, größere Krystalle zu erhalten⁶⁰⁸

Das Zinksalz bildet dünne, schwach polarisierende schiefwinkelige Tafelchen, meist zu Scheiben und Kugeln verwachsen (Behrens)

Sollen diese Fettsäuren getrennt werden so versetzt man das Gemisch mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion und destilliert über freiem Flammchen aus der kleinen Retorte (Seite 50) Zunächst geht

⁶⁰² Abbildung Haushofer 77

⁶⁰³ l c S 317

⁶⁰⁴ Genaue krystallogr Angaben von Zepharovich Wiener Akad-Ber 77, II, 614 (1878)

⁶⁰⁵ Groth, Chem Krystallogr III, 205

⁶⁰⁶ l c S 318

⁶⁰⁷ Beilsteins Handbuch, Raupenstrauch VI 6 (1885) 588

⁶⁰⁸ Vgl Meyer, O A 342

Valeriansäure über, wird dann Schwefelsäure oder Phosphorsäure in kleinen Anteilen durch den Tubus zugefügt, so folgen nach und nach die Säuren mit kleinerem Molekulargewicht⁶⁰⁹ Zur erfolgreichen Trennung sind etwa 30 mg Gemisch erforderlich

Für Palmitin- und Stearinsäure scheinen bisher keine mikrochemischen Reaktionen bekannt zu sein, ebenso wenig für die Säuren der Olsäurereihe Die Darstellung von Elaidinsäure gelingt mit sehr kleinen Mengen, wenn man ein Tropfen Olsäure den Dämpfen aussetzt, die sich aus einem Gemisch von Nitrit und konz Salpetersäure entwickeln Die Eigenschaft fettsaurer (und anderer) Salze, krystallinisch-flüssige Phasen zu bilden, kann nach D Vorländer und R Walter mikroanalytisch verwertet werden^{609a} — Noch sei hinzugefügt, daß Verseifungsversuche mit Fetten öfters unter dem Mikroskop ausgeführt worden sind, Molisch⁶¹⁰ benutzt ein Gemisch von konz Kalilauge und Ammoniak L Rosenthaler⁶¹¹ verwendet als Reagenzien hochkonzentrierte weingeistige Kali- und Natronlauge, die folgendermaßen dargestellt werden Die Stangen des Hydroxyds werden zur Entfernung anhängenden Carbonats mit wenig Wasser abgespült, dann zwecks möglicher Entfernung der wässrigen Flüssigkeit mit absolutem Alkohol abgewaschen Zuletzt wird von diesem so viel dazugegeben, daß ein Teil des Hydroxyds ungelöst bleibt Vom Ungelösten kann man abgießen Die bei der Aufbewahrung allmählich eintretende Braunfärbung stört die Verwendung nur, wenn die Flüssigkeiten sehr dunkel werden

Zur Untersuchung der Öle bringt man mit Hilfe einer Nadel ein Tropfen (höchstens 2 mg) auf einen Objektträger, bringt mit dem Glasstab einen Tropfen der Lauge dazu und bedeckt, um die Bildung von Carbonat möglichst zu vermeiden, sofort mit einem Deckglas Von festen oder halbfesten Fetten bringt man eine entsprechende Menge auf den Objektträger, erwärmt auf einem Sparflämmchen zum Schmelzen und verfährt weiter wie oben Starkeres Erhitzen oder Umrühren bietet in der Regel keine besonderen Vorteile Beispielsweise gibt Olivenöl mit Kalilauge sehr zahlreiche, das ganze Präparat dicht erfüllende Nadelchen und Stäbchen, die teils vereinzelt bleiben, teils kleinere oder größere Aggregate bilden Über weitere Reaktionen der botanischen Mikrochemie vgl Schneider-Zimmermanns Mikrotechnik⁶¹² — Mittels des Polarisationsmikroskops sind Verfälschungen der Butter leicht zu erkennen^{613a}

Über quantitative Bestimmung von Fettsäuren im Blut vgl die Literatur⁶¹²

§ 59. Mehrwertige Alkohole und ihre Derivate.

1 Cholin⁶¹⁴ a) In Wasser leicht lösliche, starke Base Für die folgenden Reaktionen ist das salzsaure Salz zu verwenden

b) Goldchlorid erzeugt in konzentrierten Lösungen einen gelben Niederschlag, in größerer Entfernung vom Reagens entstehen ziemlich charakteristische Kreuzen

⁶⁰⁹ Behrens-Kley, O 1 322, Beilsteins Handb

^{609a} B 43 (1910), 3120, 59 (1926), 962

⁶¹⁰ Histochemie d pflanzl Genußmittel S 10 (Jena 1891)

⁶¹¹ Schweizerische Apotheker-Ztg 58 (1920) Hft 44, 45, 46 Dasselbst zahlreiche Abbildungen

⁶¹² Hoppe-Seyler-Thierfelder 848, Bang, Mikrometh d Bl U 38 ff, Lührig, C 1922, IV, 327, 849, 1923 II, 759 u a

⁶¹³ S 184 — Über den Nachweis v „trocknendem Öl“ in alten Gemälden siehe W Ostwald, B d Preuß Akad d W 1905, I, 167

^{613a} F M Litterschaid, Fr 67 (1925) 229 Eine ältere Mitteilung zum selben Gegenstand s Chamot, Chem Microscopy 261

⁶¹⁴ Bolland, M 29 (1908) 979

c) Jodjodkalium erzeugt einen braunen Niederschlag, der in der Regel amorph aussieht

d) Phosphormolybdänsäure bildet eine gelbe Fällung, in welcher kleine Stäbchen, auch quadratische und sechseckige Tafelchen zu sehen sind

e) Sublimat erzeugt säulenförmige Krystalle, welche schiefe Auslöschung (39°) aufweisen

f) Das Chloroplatinat krystallisiert aus Wasser in monoklinen Formen von dunkelorangeter Farbe, aus wässrigem Alkohol dagegen tesseral. Sehr charakteristisch⁶¹⁵. Löst man das Chloroplatinat in 15%igem Weingeist, filtriert und läßt bei 40° eindunsten, so geht der Rückstand auf Zusatz von Jodjodkalium (2 : 6 : 100) in lange, glatte, dunkelbraune, dichroitische, doppelbrechende Krystalle, vermutlich Cholinperjodid (s. oben) über (Rosenheim⁶¹⁶)

g) Zersetzung durch Kochen mit konzentrierter Lauge liefert Trimethylamin, das sich durch den Geruch verrät und die Erkennung von $0,5 \mu\text{g}$ Cholin ermöglicht. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß unser Geruchsorgan gegenüber Trimethylamin sehr bald ermudet. (Diesen „Geruchsumschlag“ zeigen noch viele andere übelriechende Stoffe⁶¹⁵)

h) α) Schoorl⁶¹⁷ fällt mit Kaliumquecksilberjodid, löst den Niederschlag in Weingeist und läßt langsam krystallisieren, das Cholinquecksilberjodid bildet dann kleine, schwach polarisierende Nadeln, β) mit Kaliumwismutjodid entstehen hexagonale rote Rauten und Stäbchen (wird das Chloroplatinat zu dieser Reaktion benutzt, so erhält man gleichzeitig schwarzes Kaliumjodoplatinat), γ) mit Pikrinsäure erhält man kurze Nadeln, δ) mit Pikrolonsäure kurze, schiefe abgeschnittene Krystalle.

2. Taurin ist durch seine optischen und kristallographischen Eigenschaften gut gekennzeichnet⁶¹⁸. Man läßt aus heissem Wasser krystallisieren und erhält schon ausgebildete farblose Prismen, die in ihrem Habitus etwa an Natriumchloroplatinat erinnern. Stumpfer Winkel etwa 129° , schiefe Auslöschung, Neigungswinkel einer Auslöschungsrichtung gegen die Prismenkannte meist 8° (nach Behrens $0-45^{\circ}$). Charakter der Doppelbrechung negativ. Vgl. unten das Verhalten zu Ninhydrin (S. 216).

3. Glycerin. Der Nachweis geschieht durch Umwandlung in Akrolein und in Nitroglycerin.

a) Liegt eine wässrige Glycerinlösung vor, so wird sie eingedampft, mit etwas Asbest und Kaliumhydrosulfat versetzt und im Proberöhrchen erhitzt. Das Akrolein ist am Geruch zu erkennen oder dadurch, daß man seine Dämpfe auf einen kleinen

⁶¹⁵ Kauffmann und Vorländer, B. 43 (1910) 2735

⁶¹⁶ Fr. 46 (1907) 274

⁶¹⁷ Rosenthaler, 527

⁶¹⁸ Groth, Chem. Krystallogr. III, 125

Tropfen einer klaren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin leitet ⁶¹⁹
Vgl S 209 und Behrens ⁶²⁰

b) Glycerin wird mit dem 6fachen Volumen eines eisgekuhlten Gemisches von gleichen Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure versetzt, gut gekühlt, durchgemischt (Ruhrhakchen) und einige Minuten stehen gelassen, hierauf verdünnt man mit Wasser das Nitroglycerin scheidet sich in Tropfen aus, die evtl unter Anwendung der Zentrifuge zu waschen sind. Das Waschwasser wird vorsichtig mit einer feinen rundgeschmolzenen Capillare



Abb 80 Trocknen
von Nitroglycerin

weggenommen und der Rest trocken gelassen. Befindet er sich im Spitzrohrchen, so bringt man ein linsengroßes Stück Chlorcalcium hinein und verschließt mit einem Kork (vgl Abb 80). Nach einigen Stunden kann der klare Tropfen von einer Capillare aufgenommen und durch rasches Erhitzen zur Explosion gebracht werden. Bei Anwendung von einigen Milligrammen wird der Versuch gelingen (Schutzglas!).

c) Die quantitative Bestimmung des Glycerins geschieht nach F Wohack, der sich gemeinsam mit Ripper mit der quantitativen Mikroanalyse des Weines beschäftigte ⁶²¹. Das Prinzip der Methode ist das folgende: Glycerin wird durch Kochen mit Jodwasserstoff in Jodallyl verwandelt und dieses in einem Glühröhr bei Gegenwart von Sauerstoff unter Abspaltung von Jod zersetzt, das in bekannter Weise titriert werden kann. Ein kleiner Teil des Jods erscheint hierbei als Jodwasserstoff, der gleichfalls gemessen werden muß. Die Methode bedeutet also wesentlich eine Übertragung des von Klemenc abgeänderten Zeisel-Verfahrens in den kleinen Maßstab.

4 Mannit hinterbleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in säulenförmigen Krystallen und Nadelbüscheln, die in gestaltlicher Beziehung leider wenig Charakteristisches bieten. Brechungsindices 1,55 und 1,555 ⁶²²

§ 60. Mehrwertige einbasische Säuren und Verwandtes.

I Glykolsäure ⁶²³ a) Das Calciumsalz ist schon von Schreiber ⁶²⁴ zur mikroskopischen Charakteristik benutzt worden, es bildet hauptsächlich Haare und Nadeln, das Kupfersalz bildet mikroskopische grunblaue Prismen ⁶²⁵ ohne Dichroismus, spitzer

⁶¹⁹ Herzog, Mikr Unters d Seide (Berlin 1924) 117

⁶²⁰ Chem-Ztg 1903, 1105

⁶²¹ Ripper u Wohack, Z f d landwirtschaftl Versuchswesen in Österreich 1916, S 372, C 1914, II, 1209, C 1916, II, 696 oder Fr 53 (1914) 305, 55 (1916) 164, 56 (1917) 163

⁶²² Bolland, M 31 (1910) 387

⁶²³ Krystallogr Angaben Groth, Ann d Chemie 200 (1880) 77

⁶²⁴ J pr (2) 13 (1876) 440

⁶²⁵ Heintz, Jahresbericht f Ch 1861, 440

Winkel 73° , starke Polarisation, optischer Charakter negativ, die Auslöschungsrichtung schließt mit der Prismenkante einen Winkel von 26° ein, neigt zur Bildung von übersättigten Lösungen⁶²⁶ Beide Salze sind sehr leicht durch Eintragen der Hydroxyde in die Lösungen der freien Säuren zu erhalten

b) Das Silbersalz bildet charakteristische monokline Leisten Die freie Säure wird mit Ammonium übersättigt, zu Sirup eingedunstet und dieser mit einer 2%igen Silbernitratlösung betupft Auch das Bleisalz ist kristallographisch untersucht worden⁶²⁷

2 Gärungsmilchsaure a) Die Spaltung in Aldehyd und Ameisensäure erfordert etwa 5 mg Substanz Man destilliert mit einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsäure und 2 Volumen Wasser und prüft die eine Hälfte des Destillats mittels Phenylhydrazin, die andere mittels Ceronitrat nach S 210⁶²⁸ Für Trennungen ist die Löslichkeit der Milchsaure in Äther wichtig

b) Charakteristisch ist das gärungsmilchsaure Zink, das aus der freien Säure durch Kochen mit Zinkoxyd erhalten werden kann farblose Stäbchen, Plattchen, Steine und X-Formen, welche zwischen gekreuzten Nicols kräftig hervortreten Optischer Charakter positiv

c) Kobaltlactat erhält man aus milchsaurem Alkalisalz mittels Kobaltnitrat Buschel rotlicher Nadeln^{629 630}

d) Quantitative Bestimmungen sind mehrfach ausgeübt worden⁶³¹, wir erwähnen das Prinzip der Methode von Laquer „Das nach Schenk enterweiste Muskelbreifiltrat (Blut, Serum) wird mit Äther extrahiert Im Rückstand des Extrakts wird die Milchsaure durch Schwefelsäure und Permanganat zu Acetaldehyd oxydiert Dieser wird abdestilliert und in einer gemessenen Menge Natriumbisulfitleösung aufgetaucht Durch Titration mit $\frac{n}{50}$ Jodlösung wird die Menge der verbrauchten Sulfitleösung ermittelt“ Ähnlich arbeiten colorimetrische Verfahren, wobei man den gebildeten Acetaldehyd mit Veratrol versetzt⁶³² Vgl S 122

3 Amidoessigsäure ist a) aus wässriger Lösung mittels Alkohol in rechtwinkeligen Stäbchen fällbar, die kräftig polarisieren, gerade auslöschend und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung zeigen Die Gegenwart von Verunreinigungen beeinflusst die Formen⁶³³

⁶²⁶ Behrens-Kley O A 354

⁶²⁷ Groth, Chem Kristallogr III, 91

⁶²⁸ Behrens-Kley, O A 336

⁶²⁹ Mit dem von Behrens empfohlenen Kobalt-Bleilactat habe ich keine günstigen Erfahrungen gemacht Über Zinklactat s. auch Groth Chem Kristallogr III, 218

⁶³⁰ Herzog, Mikrosk Unters d Seide (Berlin 1924) S 116 daselbst auch Abbildung Über Milchsäure-Spuren s a Fr 66 (1925) 430, C 1926, I 990, 2221 ⁶³¹ Hoppe-Seyler-Thierfelder S 849

⁶³² B. Mendel und J. Goldscheider, C 1925, II 1547

⁶³³ Curtius, Z f Kristallogr 9, 394

b) Die Kupferverbindung wird erhalten, indem man Hydroxyd oder Carbonat in die wasserige Lösung einträgt. Man erhitzt im Spitzrohrchen, zentrifugiert notigenfalls und läßt auf dem Objektträger eindunsten. Meist Nadelbuschel. Die Individuen zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung. Beurteilung der Farbe (hellblau) im auffallenden Licht.⁶³⁴

c) Das Silbersalz wird in ähnlicher Weise erhalten. Oder man versetzt (nach Behrens) mit Silbernitrat und läßt Aminoniak von einem damit benetzten Glasstab gerade nur bis zum Erscheinen einer Trübung Zutreten. Charakteristische monokline Prismen, Auslöschungswinkel 30° , spitzer Winkel der Rauten 76° .⁶³⁵ Alaninkupfer bildet sternförmig gruppierte dünne Stäbchen.⁶³⁶

4. Leucin bildet Blattchen, die unter dem Mikroskop wenig Charakteristisches bieten. Sublimierbar bei etwa 170° (Borodin). Die schwerlösliche Kupferverbindung ist wie die des Glykokolls zu erhalten.⁶³⁷ Sie bildet kleine Scheibchen, Stäbchen und Kugeln. Die blaue Farbe ist nur an nicht zu kleinen Mengen bei auffallendem Licht wahrnehmbar. — Wir fügen noch hinzu, daß Leucin unter Umständen mittels Alkohol oder Glycerin zur Krystallisation gebracht worden ist.⁶³⁸ Über die Mikrobestimmung der „Aminosäurefraktion“ des Harns vgl. die Literatur.⁶³⁹

Aminosäuren, die „eine freie Aminogruppe und ein freies Carboxyl“ enthalten, geben mit Ninhydrin (Triketohydrindenhydrat) eine Blaufärbung, wenn man 1 cm^3 der neutralisierten Lösung mit 1–2 Tropfen Reagens (0,1–30) kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Verschiedene andere Stoffe verhalten sich ähnlich (Eiweiß, Pepton, Polypeptide, auch Harnstoffderivate, Taurin usw.). $0,5\text{ }\mu\text{g}$ Alanin oder Glykokoll geben die Reaktion, wenn man die gemischte Lösung (Reagens + Aminosäure) zur Trockne abdampft und dann mit Weingeist aufnimmt.⁶⁴⁰

5. Glyoxal⁶⁴¹ gibt mit Phenylhydrazin eine brauchbare Reaktion, der zuerst entstehende flockig-gelbe Niederschlag (welcher aus Alkohol in feinen Blattchen krystallisiert)⁶⁴², verwandelt sich bei Gegenwart von überschüssigem Reagens in ein rotgelbes Osazon, das Sterne und Kreuze bildet.

⁶³⁴ Die von Behrens angegebene braune Farbe im durchfallenden Licht habe ich nicht beobachtet. Behrens-Kley, O. A. 358. Genauere kristallogr. Angaben über Glykokoll: Groth, Chem. Krystallogr. III, 98.

⁶³⁵ Über Mikrosublimation der α -Aminosäuren und die Anwendung von Phosphorwolframsäure als Reagens zu deren Erkennung s. O. Werner, Mch. I (1923) 33.

⁶³⁶ Über α -Amidovaleriansäure vgl. Bolland, M. 29 (1908) 981.

⁶³⁷ Behrens empfiehlt in allen diesen Fällen festen Kupfernitrat und die ammoniakalische Lösung der Amidosäure anzuwenden.

⁶³⁸ Richters Referat, Zimmermann, Bot. Mikrotechnik S. 80.

⁶³⁹ Pincussen, Mikromethodik S. 70.

⁶⁴⁰ Rosenthaler, 602. — Über quantitative Bestimmung s. z. B. Grindley, Joseph und Slater, C. 1915, II, 673; Clementi, C. 1916, I, 1267; Bang, Mikrometh. 27; Mandel und Steudel, Minimetr. M. 31.

⁶⁴¹ Behrens, Chem.-Ztg. 192, 1126.

⁶⁴² E. Fischer, B. 17 (1884) 575.

Glyoxalsäure⁶⁴³ a) Das Calciumsalz bildet rechtwinkelige Prismen mit gerader Auslöschung. Saure Lösungen fällt man durch vorsichtiges Neutralisieren mit Soda.

b) Das Bleisalz ist ein pulveriger Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser kleine Stäbchen liefert. In heißem Ammoniacetat löslich.

c) Silbernitrat wird in neutraler Lösung reduziert.

d) Phenylhydrazin erzeugt einen charakteristischen Niederschlag⁶⁴⁴.

6. Brenztraubensäure a) bei gewöhnlicher Temperatur meist flüssig. Die Salze krystallisieren in mikrochemischen Proben ebenfalls schwer, haben vielmehr große Neigung, gummiartig zu erstarren.

b) Phenylhydrazin bildet feine Nadelbüschel, die aus heißem Wasser gut umkrystallisiert werden können. Die größeren Individuen bleiben zwischen gekreuzten Nicols in allen Lagen hell, die kleineren zeigen gerade Auslöschung, p-Nitrophenylhydrazin, fällt winzige gelbe Nadeln.

c) Mit salzsaurem Orthophenylendiamin und Natriumacetat gibt die wässrige Lösung blaßgelbe Büschel von Stäbchen, welche schiefe Auslöschung zeigen⁶⁴⁶.

d) Setzt man konzentrierte Lauge und ein Körnchen Nitroprussidnatrium zu, so entsteht Purpurfärbung, welche durch Essigsäure in (bald verschwindendes) Blau übergeht⁶⁴⁵.

§ 61. Zwei- und mehrbasische Säuren und Verwandtes.

1. Oxalsäure a) Bildet wasserhaltig farblose monokline Prismen, deren Enden meist von einer Art Dachflächenpaar gebildet sind, an dem ein Winkel von 119° beobachtet werden kann⁶⁴⁷. Beim Erhitzen liefert sie bekanntlich kitzende Dämpfe bzw. ein Sublimat, in welchem, zumal nach dem Anhauchen Rauten mit einem spitzen Winkel von 65° zu finden sind⁶⁴⁸.

b) Von den schwerlöslichen Salzen ist das Calciumsalz wichtig, man wird am besten die in der Makroanalyse gebräuchlichen Kennzeichen (Löslichkeit in Salzsäure, Schwerlöslichkeit in Essigsäure) zu seiner Erkennung benutzen, da die Krystalle (Stäbchen, kurze Pyramiden, auch Rauten) meist klein ausfallen⁶⁴⁹.

⁶⁴³ Bchrens-Kley, O. A. 81.

⁶⁴⁴ S. Bcilsteins Handb.

⁶⁴⁵ Vgl. Simon, Bcilsteins Handb.

⁶⁴⁶ Bchrens, Fr. 43 (1904) 343.

⁶⁴⁷ Haushofer, 81, daselbst auch Abbildung.

⁶⁴⁸ Bchrens-Kley, 330.

⁶⁴⁹ Abb. z. B. 1. Molisch, Mch. d. Pfl. 51 oder Schneider-Zimmermann, 176.

Ähnlich ist das Strontiumsalz, es gibt aber leichter etwas größere Krystalle⁶⁵⁰ und wird deshalb vielfach bevorzugt⁶⁵¹

c) Als hübsche Krystallfällung empfiehlt sich noch das Hainstoffoxalat, das große schiefwinkelige Tafeln bildet — Über weitere Reaktionen siehe Molisch, Mch d Pfl⁶⁵²

2 Malonsäure a) Große, trikline, tafelförmige Krystalle⁶⁵³ zerfällt in der Hitze in Essigsäure und Kohlendioxyd, die man nach bekannten Methoden nachweist. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine gelbrote Säure, deren Lösung in Eisessig je nach der Intensität der Beleuchtung gelb bis blaugrün fluoresciert

b) Bleiacetat bringt in den Alkalisalzen und in der Lösung der freien Säure einen weißen Niederschlag hervor, der, aus heißem Wasser umkrystallisiert, dünne Prismen⁶⁵⁴ und prächtige Nadelbüschel liefert. Die Individuen polarisieren schwach (Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung) und zeigen gerade Auslöschung. Das Doppelsalz mit Kupfer erhält man durch Zusatz von Kupferacetat, es ist besonders charakteristisch blaßgrüne Rauten mit einem spitzen Winkel von 85° , dann aber auch Wetzsteinformen und daraus zusammengesetzte Kreuze, Polarisation kräftig, Additionsfarbe in der Richtung der längeren Diagonale, Auslöschungsrichtung mit derselben einen Winkel von 4° einschließend (Behrens l c)

3 Gewöhnliche Bernsteinsäure⁶⁵⁵ a) Monokline Prismen aus wässriger Lösung selten deutlich⁶⁵⁶, Brechungsindices 1,62, 1,43⁶⁵⁷. Das Sublimat (Anhydrid?) bildet ein feines rhombisches Gitter. Aus salpetersaurer Lösung erhält man Rauten und schiefwinkelige Prismen. Im Gegensatz zur Oxalsäure zeigen auch die kleinsten Individuen kräftige Polarisationsfarben

b) Bringt man ein Körnchen Bleiacetat in die Lösung von Bernsteinsäure oder einem Succinat, so geht von jenem eine staubförmige Trübung aus. Nach einer Weile findet man kleine charakteristische Rauten, auch Wetzsteine und daraus zusammengesetzte Drusen

c) Silbernitrat bringt auch in stark verdünnten Bernsteinsäurelösungen eine Fällung hervor. Die Krystalle sind nach Behrens sehr mannigfaltig, am häufigsten sieht man linsenförmige Gestalten, die in ihrer Anordnung etwa an Hefezellen erinnern

⁶⁵⁰ Über Silberoxalat v. Rosenthaler, Mch I (1923) 48 und Plahl, C 1921, II, 158

⁶⁵¹ Bottger, 321, s. a. Patschovsky, B D Bot Ges 36 (1918) 542

⁶⁵² S. 110. Über Darstellung auf dem Objekttrager s. Praktikum 136

⁶⁵³ Haushofer, Jahresbericht f. Ch. 1880, 781

⁶⁵⁴ Behrens-Kley, 353

⁶⁵⁵ Behrens-Kley, 333

⁶⁵⁶ Haushofer, M R 73

⁶⁵⁷ Bolland l c

Oxalsäure und Bernsteinsäure können durch Sublimation getrennt werden⁶⁵⁸, wenn man das Gemisch in dünner Schichte erhitzt, Oxalsäure ist flüchtiger

d) Beim Umkrystallisieren aus Safianinlösung erhält man Krystalle von farblos-violetttem Pleochroismus (vgl S 192, O Lehmann)

Isobernsteinsäure bildet beim Erhitzen kein Anhydrid, sondern zerfällt in Kohlensäure und Propionsäure

4 Apfelsäure⁶⁵⁹ a) Beim vorsichtigen Erhitzen erhält man wesentlich ein unscheinbares Sublimat (Maleinsäureanhydrid) und einen Rückstand (Fumarsäure⁶⁶⁰), der aus Wasser umzukrystallisieren ist und dann mannigfaltige, aber zumeist charakteristische Formen zeigt Brechungsindices der Apfelsäure 1,56 und 1,51⁶⁶¹

b) Das Silbersalz bildet sich beim Einlegen von Silbernitrat in die zu prüfende Lösung, welche freie Säure oder ein Malat enthalten kann, in Form charakteristischer Blätter. Sie sind vier- oder achteckig, anscheinend tetragonal und oft zu kugeligen Drusen vereinigt. Freie Säure gibt hauptsächlich die Blätter, die Salze liefern die Kugeln

c) Das Bleisalz ist z B durch Kochen der Säure mit Bleioxyd darzustellen, es krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen Kugeln, die oft lange Ketten bilden⁶⁶²

5 Asparagin⁶⁶³ a) Farblose rhombische Prismen, aus wässriger Lösung auch durch Alkohol in deutlichen Krystallen fällbar, überhaupt von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Unter den Formen wälten Rauten vor mit einem spitzen Winkel von 51° ⁶⁶⁴. Löst sich bei 100° im Krystallwasser (in Schnitten, Zimmermann). Kann unter Umständen mittels Glycerin zur Krystallisation gebracht werden⁶⁶⁵

b) Die Kupferverbindung wird wie die des Glykokolls dargestellt, ist aber viel schwerer löslich, sie bildet Stachelkugeln und rhomboidal umgrenzte Blattchen, häufig Zwillinge. Prüfung auf die Farbe (ultramarinblau) in auffallendem Licht

Asparaginsäure gibt ebenfalls eine Kupferverbindung, doch ist ihr Krystallisationsvermögen nicht sehr groß

6 Rechtsweinsäure a) Bildet farblose, monokline Krystalle, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Äther löslich sind. Brechungsindices 1,49, 1,58⁶⁶⁶

⁶⁵⁸ Behrens, Mikrochem. Technik S 15

⁶⁵⁹ Haushofer, 67, Behrens-Kley, O A 338

⁶⁶⁰ Abbildung von Krystallen der Fumarsäure und einiger Salze Wehmer, B 51 (1918) 1663 ⁶⁶¹ Bolland, M 31 (1910) 387

⁶⁶² Über das saure Calciumsalz s E Baur, B 46 (1913) 862

⁶⁶³ Behrens-Kley, O A 361

⁶⁶⁴ Abbildung in Schneider-Zimmermann, 183. Die Rauten loschen parallel der langen Diagonale aus und zeigen in dieser Richtung Additionsfarben. Genaue kryst. Angaben Groth, Chem. Krystallogr. III, 278

⁶⁶⁵ Richters Referat ⁶⁶⁶ Bolland l c

b) Charakteristisch ist das saure Kaliumsalz $C_4H_5KO_6$, welches in Wasser schwer und in wässrigem Weingeist noch weniger löslich ist. Man sieht Rechtecke, Quadrate und Sechsecke, die ersteren erscheinen an den Schmalseiten oft eingekerbt, so daß X-Formen zustande kommen⁶⁶⁷

c) Das Silbersalz⁶⁶⁸ wird aus Essigsäure oder wenig verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert⁶⁶⁹. Am besten wird die neutrale Lösung so weit verdünnt, daß Silbernitrat keine Fällung gibt. Dann wird mit einem Tropfen verdünnter Silberlösung versetzt und langsam auf dem Wasserbad eingedunstet. Man erhält Rauten mit einem spitzen Winkel von 55° , auch knieförmige Zwillinge. Auslöschungsrichtung der Rauten annähernd diagonal, Additionsfarben in der Richtung der längeren Diagonale.

d) Das Calcium- und das Strontiumsalz sind gleichfalls schwerlöslich und gut krystallisierbar. Beim Calciumsalz (vgl. Gips S. 171) ist die Löslichkeit in 10%iger Kalilauge wichtig. Ebenso löst 2%ige, kaum aber konzentrierte Essigsäure⁶⁷⁰. — Um Weinsäure und Traubensäure zu unterscheiden, fällt man die ammoniakalischen Lösungen mittels Chlorcalcium und vergleicht die entstandenen Krystalle⁶⁷¹. Bleichweinstein ist nach L. Kofler⁶⁷² mittels 10%iger Silbernitratlösung zu erkennen: ein eingelegtes Kornchen liefert sechsseitige Blättchen.

e) Lost man weinsaures Calcium in Ammoniak, fügt Silbernitrat in Substanz hinzu, zentrifugiert notigenfalls und bringt ein Tropfchen der klaren Lösung bei Wasserbadhitze auf dem Objektträger zur Trockne, so erhält man einen kräftigen Silber Spiegel⁶⁷³.

7 Citronensäure⁶⁷⁴ a) Farblose Krystalle des rhombischen Systems, Löslichkeitsverhältnisse wie die der vorigen Säure. Brechungsindices 1,50, 1,52⁶⁷⁵. Beim Erhitzen liefert sie ein Sublimat von Citraconsäureanhydrid. Erwärmt man dieses mit Wasser und läßt eindunsten, so hinterbleiben Krystalle von Citraconsäure, welche an Magnesiumammoniumphosphat einwirken und ein Thallosalz bilden, das etwa wie das Chlorid dieses Metalls aussieht⁶⁷⁶.

b) Das nicht sehr charakteristische und langsam krystallisierende Silbersalz wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Nadeln, Linsen, Stäbchen und Kugeln.

⁶⁶⁷ Haushofer, 56

⁶⁶⁸ Haushofer, 87

⁶⁶⁹ Behrens-Kley, O. A. 340, Bottger, 355

⁶⁷⁰ Schneider-Zimmermann, 182, Haushofer, 86

⁶⁷¹ Holleman, Einfache Versuche a. d. G. d. org. Ch. 40 (Leipzig 1916)

⁶⁷² C. 1918, II, 1088

⁶⁷³ Über ein anderes Verfahren s. Bottger, l. c.

⁶⁷⁴ Behrens-Kley, O. A. 343, Richters Referat S. 213

⁶⁷⁵ Bolland, l. c.

⁶⁷⁶ Umwandlung in Brenztraubensäure s. Behrens-Kley, M. A. 344. Dasselbst auch Trennungsmethoden.

c) Das Wismutsalz krystallisiert aus Lösungen, die etwas freie Salpetersäure enthalten, in farblosen Linsen und Kreuzen

d) Das Calciumsalz kann zu Trennungen verwendet werden, wenn man berücksichtigt, daß es beim Kochen der (neutralen) Lösung ausfällt⁶⁷⁷

e) Quantitative Bestimmung der Citronensäure nach B. Bleyer und J. Schwaibold⁶⁷⁸ Die Lösung, die z. B. 5 mg Säure in 6–8 cm³ Wasser enthält, wird in einem Sedimentierrohrchen mit 4 Tropfen gesättigter KBr-Lösung und 8 Tropfen 50%iger Schwefelsäure auf 45° erwärmt und tropfenweise mit 5%iger KMnO₄-Lösung versetzt, bis sich Superoxyd in braunen Flocken abgeschieden hat. Nach einigen Minuten setzt man mit Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und kein freies Brom mehr enthält. Es wird nun eine der Citronensäure äquivalente Menge Pentabromaceton sichtbar, die man nach dem Erkalten auscentrifugiert und im Rohrchen mißt. Resultate etwa auf $\pm 1\%$ der Citronensäure genau. Die Reinheit des Pentabromacetons kann durch Bestimmung des Schmelzpunktes kontrolliert werden, der bei 73° liegen soll.

§ 62. Cyanverbindungen.

I. Cyanion a) Der Nachweis erfolgt durch Überführung in Berlinerblau, wie S. 197 angegeben worden ist. Erprobt bis 10 μg ⁶⁷⁹ b) Evtl. wird auch die Umwandlung in Rhodanion herangezogen werden. Abdampfen mit einem Tropfen gelbem Schwefelammonium und Prüfung mit wenig Eisenchlorid⁶⁸⁰ c) Nachweis als Silbercyanid nach Brunswick⁶⁸¹ Die Blausäure wird in der Gaskammer (S. 41) freigemacht und auf ein Tropfchen 1%ige Silbernitratlösung einwirken lassen, das sich auf dem oberen Objektträger (Deckglas) befindet. Es wird bald trüb. Bei mikroskopischer Prüfung zeigen sich Nadeln, die zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschen. Dies ist als Unterschied gegenüber dem tesseralen Chlorsilber wichtig, das in allen Lagen dunkel bleibt. Sind die Krystalle undeutlich, so werden sie auf dem Objektträger aus heißer, 50%iger Salpetersäure umkrystallisiert, worin Chlorsilber kaum löslich ist. Als weiterer Unterschied gegenüber Chlorsilber ist noch die größere Lichtbeständigkeit hervor-

⁶⁷⁷ Vgl. E. Bau, l. c., ferner H. Schmalzfuß u. K. Keitel (1924) II, 2540, Mayrhofer, Az. 213

⁶⁷⁸ Milchwirtschaftl. Forschungen Bd. 2, Heft 5 (1925) S. 294–301. Die Zentrifugengläser werden von der Firma F. & M. Lautenschlager München geliefert.

⁶⁷⁹ Bottger, 368 — Über Alloxan als Reagens auf Blausäure. Deniges, (1921) II, 623. S. a. Chamot (Chem. Microscopy) 424.

⁶⁸⁰ Prof. Rosenthaler machte mich aufmerksam, daß bei Anfangern Irrungen wegen Bildung von Thiosulfat möglich sind. Er benutzt deshalb Ferrisulfat + Salpetersäure — Statt Schwefelammonium kann auch Calciumpolysulfid genommen werden. Lavallo u. Varenne Fr. 67 (1925) 221 oder C. 1918, I, 1074.

⁶⁸¹ Wiener Akad. Ber. mathem. naturw. Kl. I, Bd. 130, 10. Heft S. 353 (1921). Daselbst auch Abbildung der Cyansilberkrystalle — Über Nachweis von CNH in Leuchtgas oder Zigarettenrauch (n. Brunswick) s. Praktikum S. 137.

zuheben dieses wird in kurzer Zeit blau, dann violett bis schwarz, Cyansilber höchstens braun d) Die Blausaure wird in einem als Gaskammer hergerichteten, d h mit einem Deckglas verschließbaren kleinen Reagensglas freigemacht Auf das Deckglas kommen einige mit Jod blaugefarbte Starkekörner, die sich entfärben, falls Blausaure zugegen ist $(\text{CNH} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{JCN} + \text{H} + \text{J}')$ ^{681 a} e) Ein Gemisch von Benzidinacetat und Kupferacetat (1 cm³ 3%ige CuA₂, 10 cm³ ges Benzidinacetat, 16 cm³ Wasser) gibt bei Einwirkung von etwas Blausaure blaue, nadelförmige Krystalle, mit viel Blausaure ultramarinblaue Körnchen (Brunswik)

Eine quantitative Bestimmungsmethode haben L Rosenthaler⁶⁸² und K Seiler ausgearbeitet, da die Autoren hauptsächlich die Untersuchung von Spuren, die in Pflanzendestillaten auftreten, im Auge haben, genüge dieser Hinweis

2 Ferrocyan- und Ferricyanion a) Obschon die bekannten Eisenreaktionen in der Regel zur Erkennung ausreichen werden, soll doch noch bemerkt werden, daß die erstere Saure nach Behrens eine schöne Krystallfällung mit Chinolin liefert Kuboide, welche aus salzsaurer Lösung leicht ausfallen⁶⁸³ Vgl S 207

b) Eine Lösung von Ferricyanwasserstoff bildet auf Zusatz von salzsauerm Benzidin und Natriumacetat hellblaue kleine Rauten und Sternchen⁶⁸⁴ Auf diese Weise können Ferro- und Ferricyanion bei Gegenwart von etwas Salzsäure nebeneinander erkannt werden⁶⁸⁵

3 Cyanursäure a) Bildet aus Wasser monokline Säulen (mit 1 Mol H₂O), aus konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure (wasserfreie) Quadratoktaeder⁶⁸⁶ Beim Erhitzen entstehen die stechenden Dämpfe von Cyansaure

b) Charakteristisch ist das Kupferammoniumsals Man löst die Probe (freie Saure) in Ammoniak und fugt Kupferlösung hinzu es entsteht ein blaßvioletter Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop farblose Rauten zeigt (Behrens⁶⁸⁷)

c) Beim Verrühren mit Natronlauge (1 6) verwandelt sich die Cyanursäure in das darin schwerlösliche Natriumsalz, welches den Tropfen in Form feiner Nadeln erfüllt⁶⁸⁸ Charakteristisch und empfindlich

^{681 a} Rosenthaler, 493

⁶⁸² Fr 62 (1923) 388 S auch Brunswik, Osteri Botan Z 1923, 58 Über weitere Methoden der Blausäurebestimmung s Jacoby, C 1916, II, 932, Schulek, Fr 62 (1923) 337, Kolthoff, Fr 63 (1923) 188

⁶⁸³ Chem-Ztg 1902, 1125

⁶⁸⁴ Behrens, Fr 43 (1904) 342

⁶⁸⁵ Behrens-Kley, M A 181

⁶⁸⁶ Die von Bolland angegebenen Brechungsindices, 1,70 und 1,43, dürften sich auf die wasserhaltige Säure beziehen M 31 (1910) 387

⁶⁸⁷ Behrens-Kley, O A 429

⁶⁸⁸ Diese Reaktion ist bekanntlich in einer etwas anderen Form (die sich nach meinen Beobachtungen für mikrochemische Zwecke minder eignet) von A W Hofmann eingeführt worden

4 Knallsaure Knallquecksilber erhält man bei der Darstellung nach Beckmann wesentlich in losen Krystallen von rautenförmigem Umriß, welche einen spitzen Winkel von 50° aufweisen und in der Richtung der längeren Diagonale auslöschen. In der Lösung eingebettet erscheinen sie merklich heller, wenn die längere Diagonale auf dem Hauptschnitt des Nicols senkrecht steht. Teilweise dieselben Formen entstehen, wenn die Lösung in Cyankalium mit Essigsäure gefällt wird.⁶⁸⁹ Die Neigung zur Bildung von orientierten Aggregaten ist eine sehr große, so daß Kreuze, Kleeblätter und Pseudonadeln auftreten, die in dem optischen Verhalten an die oben erwähnte Grundform erinnern.

5 Sulfocyanion. Wir verweisen auf die bekannte Eisenreaktion. Man vermeide einen Überschuß von Ferrisal.⁶⁹⁰

Allylsenfol wird a) in Thiosinamin verwandelt. Man bringt ein Tropfchen mit der doppelten Menge konzentrierten wässrigen Ammoniaks in ein Capillaröhrchen, schmilzt zu und erhitzt entweder 1 Stunde auf 100° oder läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Reaktionsprodukt bildet neutrale olige Tropfchen, die sich unterm Mikroskop kaum vom angewandten Senfol unterscheiden. Sie krystallisieren aber leicht beim Impfen mit einer Spur festen Allylsulfoharnstoffs. Spitze Weberschiffchen, meist zu Drusen gruppiert von sehr kraftiger Polarisation. b) Bringt man nach A. Pietschmann⁶⁹¹ einen Tropfen Phenylhydrazin (Base) mit alkoholischem Sentol zusammen, so erhält man kurze Stäbchen, auch Nadeln, sechsseitig zugespitzte Plattchen, die in Wasser, Glycerin, Lauge usw. löslich sind, dagegen nicht in Alkohol.

6 Cyanamid wird durch Ubertuhrung in die Silberverbindung CN_2Ag_2 identifiziert. gelber Niederschlag, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, kaum in kaltem Ammoniak. Erwärmt man damit, so krystallisiert es beim Abkühlen in Nadeln, doch entsteht dabei immer auch Dicyandiamid. (Eine Lösung, welche die Reaktionen des Cyanamids gibt, ist am einfachsten durch Glühen von Harnstoff mit Atzkalk und Ausziehen mit Wasser zu erhalten. Eventuell leitet man Kohlensäure ein und nitriert vom Calciumcarbonat ab.⁶⁹² Ubrigens ist Natriumcyanamid Handelsartikel.)

§ 63. Kohlensäurederivate und Verwandtes.

I Harnstoff. a) Tetragonale Säulen, aus kleinen Tropfchen Nadeln (vgl. S. 25), welche in der Längsrichtung Additionsfarben zeigen. Brechungsindices 1,61, 1,485.⁶⁹³ Sehr leicht in Wasser

⁶⁸⁹ Über andere Reinigungsmethoden vgl. R. Philip, C. 1912 II 874 — Abb. d. Krystalle z. B. E. M. Chamot, The Microscopy of Small Arms Primers, Ithaca, N. Y. 1922.

⁶⁹⁰ Ein Tropfen Speichel, mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, gibt die Reaktion nach S. 63 sehr kraftig. — Über Rhodannachweis s. auch Deniges, C. 1916, I, 36.

⁶⁹¹ Mch. II (1924) 33.

⁶⁹² E. Drechsel, J. pr. (2) 21 (1880) 81 und Emich, M. 10 (1889) 321.

⁶⁹³ Bolland, l. c.

und Alkohol löslich. Schmilzt unzersetzt bei 132° , bei weiterem Erhitzen wird die Probe fest und stellt dann wesentlich ein Gemisch von Cyanursäure und Biuret dar. Diese beiden Stoffe trennt man mittels warmen Wassers, welches Biuret löst (Prüfung mit Kupfersulfat und Lauge, axiale Durchleuchtung der Capillare nach S 63). Der Rückstand von Cyanursäure wird in das Kupferammonsalz (s oben) übergeführt.

b) Salpetersäure fällt das schwerlösliche Nitrat in Form (monokliner⁶⁹⁴) sechsseitiger oder rautenformiger Platten, welche oft dachziegelartig übereinander liegen. Spitzer Winkel 82° ⁶⁹⁵. Der Versuch kann mit einem auf dem Objektträger eingedampften Tropfen Harn ausgeführt werden. Auch Oxalsäure gibt eine gut krystallisierende Additionsverbindung, doch ist sie etwas leichter löslich wie das Nitrat.

c) Palladiumchlorur, welches man als Lösung auf die zu prüfende feste Probe bringt, erzeugt winzige Stäbchen, Linsen, Rauten und Stachelkugeln einer anscheinend zuerst von Dicksel⁶⁹⁶ gewonnenen Verbindung. Die Aggregate erhalten dadurch ein merkwürdiges Aussehen, daß die Gebilde, aus welchen sie unmittelbar aufgebaut erscheinen, offenbar selbst wieder zusammengesetzt sind und eigentümliche Krümmungen und Verzweigungen aufweisen. Die Reaktion wird von Behrens empfohlen⁶⁹⁷.

d) In eine wässrige, mit Essigsäure versetzte Harnstofflösung bringt man ein Kryställchen Xanthidrol; es entstehen feine Nadeln des Dixanthylharnstoffs, Empfindlichkeit etwa $0,3 \mu\text{g}$ Harnstoff⁶⁹⁸.

e) Eine große Zahl von Methoden befaßt sich mit der quantitativen Harnstoffbestimmung zu physiologischen und klinischen Zwecken⁶⁹⁹. Man kann die im folgenden skizzierten Methoden unterscheiden, wobei hinzuzufügen ist, daß, wie so oft, eine scharfe Grenze zwischen Mikro- und Makroverfahren nicht gezogen werden kann.

⁶⁹⁴ Groth, Chem. Krystallogr. III, S. 540.

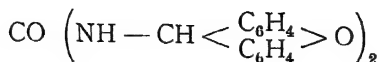
⁶⁹⁵ Behrens-Kley, O. A. 427.

⁶⁹⁶ J. pr. (2) 20 (1879) 469. ⁶⁹⁷ l. c.

⁶⁹⁸ A. B. Pichler, Praktikum S. 140. Dasselbst auch S. 138 u. 139 andere Versuche mit Harnstoff.

⁶⁹⁹ Hoppe-Seyler-Thierfelder, 701, 840, 874. Vgl. noch C. u. S. Auguste, C. 1925, II, 2179; Pincussen, Mikromethodik (Leipzig 1923) S. 27. Einige weitere Literatur: Nicloux u. Welter, C. 1922, IV, 217, IV, 1125; Fabre, C. 1924, I, 2725; Gad-Andresen, Biochem. Z. 99 (1919) 1; Wolf, C. 1915, I, 915; Folin u. Wu, 1920, IV, 460; Bang, Mikromethoden, 26, C. 1917, I, 134. Über das Urcaverfahren (ohne Autorennamen) C. 1913, I, 2069, 1915, I, 1094, 1230, 1916, I, 722, 997, 1200, 1917, I, 826, 1919, IV, 117, 1920, IV, 3, 460, 462, 1922, IV, 13, 923, 1924, I, 2460, II, 342, 1926, I, 2613; Mandel u. Steudel, Min. Meth. Über das Hypobromitverfahren C. 1915, I, 1387, 1919, II, 651, 1920, II, 362, 1922, IV, 923, 1923, II, 296, 1100, 1924, II, 378, 1926, I, 452, 1467. — Auch nephelometrische Verfahren wurden vorgeschlagen.

α) Gravimetrische Bestimmung als Dixanthylharnstoff Die oben erwähnte Verbindung besitzt die Zusammensetzung



Man benutzt 10 cm³ des aufs 10fache verdünnten Harns, die man mit 35 cm³ Eisessig versetzt hat, dazu werden 5 cm³ methylalkoholische Xanthydriolösung (1:10) in Portionen von 1 cm³ in Zwischenräumen von 10 Minuten unter Schwenken hinzugefügt. Nach einer Stunde kann der Niederschlag (im Goochtiegel) gesammelt werden. Man wäscht mit Methylalkohol und trocknet kurz bei 100°. Die Stabchenmethode dürfte auch geeignet sein.

β) Ureasemethoden Prinzip „Durch ein Ferment der Sojabohne, die „Urease“, wird der Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt. Das gebildete Ammoniak wird bestimmt und von diesem Wert das Ammoniak abgezogen, welches der Harn an sich enthält. Die Urease ist spezifisch auf den Harnstoff eingestellt. Die anderen Bestandteile des Harns werden von ihr nicht angegriffen und brauchen deshalb vor der Bestimmung nicht abgetrennt zu werden.“ In der gewonnenen Ammoniakcarbonatlösung kann das Ammoniak titrimetrisch oder colorimetrisch („Neßlerisation“) bestimmt werden. 1 cm³ 10fach verdünnten Harns genügt für eine Bestimmung.

γ) Volumetrische Bestimmung Prinzip Der (notigenfalls verdünnte) Harn wird mit alkalischer Natriumhypobromitlösung zusammengebracht und der nach dem Schema



freigewordene Stickstoff gemessen (Amhard).

2. Die Xanthogensäure bildet bekanntlich sehr viele gut kristallisierende Verbindungen, wird z. B. ein Körnchen des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Bleiacetat benetzt, so entstehen feine Nadeln. #

3. Sulfoharnstoff bildet dicke rhombische Prismen mit charakteristischen treppentartigen Flächen, löslich in Wasser und Alkohol. Die geschmolzene Substanz erstarrt zunächst zu Nadeln, läßt man gesättigte Lösung zutreten, so findet Umwandlung in die kurzen Prismen statt (O. Lehmann⁷⁰¹). Die Lösung gibt mit sehr vielen Metallsalzen bemerkenswerte Erscheinungen. z. B.

a) Ammoniakalische Silberlösung verwandelt in ein Gemisch von Schwefelsilber und Cyanidsilber, welches letzteres mittels verdünnter Salpetersäure ausgezogen und mittels Ammoniak wieder gefällt werden kann.

b) Palladiumjodur (das man auf dem Objektträger fällt und flüchtig auswascht) löst sich leicht in Schwefelharnstofflösung auf, nach einer Weile scheiden sich bernsteingelbe Stäbchen, Quadrate und Rauten ab.⁷⁰²

⁷⁰¹ Mol-Physik I, 404 ⁷⁰² Behrens-Kley, O. A. 430

c) Beim Umkrystallisieren aus wässriger Fuchsinlösung erhält man nadelförmige Krystalle, welche Pleochroismus (rot-violett) zeigen (O Lehmann)

Anmerkung Verbindungen, welche die Gruppe $CS=$ enthalten, geben nach Tschugacff⁷⁰³ beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid eine blaue Schmelze, die sich in Benzol oder Chloroform mit derselben Farbe auflöst

4 Guanidin a) Goldchlorid bildet die von A W Hofmann angegebene, prachtvoll krystallisierende Verbindung lange gelbe Nadeln mit gerader Auslöschung und schwachem Dichroismus Zusatz von Bromnatrium veranlaßt die Bildung größerer Spieße, welche ebenfalls gerade Auslöschung und Dichroismus (orange-rotbraun) zeigen⁷⁰⁴ Das Jodoaurat bildet schwarze, schwer lösliche Stäbchen

b) Recht charakteristisch ist das Pikrat⁷⁰⁵ Man erhält es beim Vermischen der betreffenden Lösungen zunächst als feinkrystallisierte Fällung, die aus heißem Wasser umzukrystallisieren ist Es bildet dann schöne Rhomben und flachgestreifte Winkel Spitzer Winkel 45° Schwach dichroitisch Dient auch zu quantitativen (Makro-) Bestimmungen⁷⁰⁶ #

5 Kreatin löst sich in Wasser schwer, in Alkohol nicht und wird aus sauren Lösungen mittels Ammoniak in monoklin prismatischen⁷⁰⁷ Krystallen abgeschieden, sehr lange Sechsecke mit einem Endwinkel von 145° ⁷⁰⁸, anfangs oft vorwiegend Wetzsteine Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung Abdampfen mit verdünnten Mineralsäuren erzeugt

Kreatinin Es ist weit leichter löslich als das vorige und krystallisiert in dünnen monoklinen Prismen Alkohol löst ebenfalls und kann deshalb zur Trennung von Kreatin benutzt werden⁷⁰⁸

Über quantitative Bestimmung von Kreatin und Kreatinin s d Literatur⁷⁰⁹

Chlorzink fällt eine Doppelverbindung, die in Körnern krystallisiert Ebenso erhält man mittels Silbernitrat und Sublimat Krystallfällungen⁷¹⁰ Pikrinsäure fällt prächtige Nadelbuschel, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können Bei Zusatz von Nitroprussidnatrium und verdünnter Lauge entsteht eine rubinrote Färbung, welche bald in Gelb umschlägt

6 Alloxan bildet große glänzende Prismen Wird die wässrige Lösung (welche die Haut bekanntlich rot färbt) mit salzsauerm o-Phenylendiamin und Natriumacetat versetzt, so erhält man zuerst Kugeln, später lange gelbe Spieße⁷¹¹

⁷⁰³ B 35 (1902) 2482

⁷⁰⁴ Hubscher Projektionsversuch S Methoden S 67

⁷⁰⁵ M 12 (1891) 23 ⁷⁰⁶ S z B Dodd, Fr 66 (1925) 126

⁷⁰⁷ Groth, Chem Krystallogr III, 576

⁷⁰⁸ Behrens-Kley, O A 436

⁷⁰⁹ Hoppe-Seyler-Thierfelder, 708, 841, 842, Pincussen usw

⁷¹⁰ Liebig, A 62 (1847) 301

⁷¹¹ Behrens-Kley, O A 447 Vgl Anm 679

7 Harnsaure wird infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus den Salzen mittels starker Säure sehr leicht abgeschieden. Aus reiner Lösung entstehen wesentlich gestreifte Rechtecke, aus Harn sehr mannigfaltige dichroitische Formen⁷¹² (Versuch: frischer Harn wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und über Nacht stehen gelassen). Die bekannte Murexidreaktion kann mit einem sehr kleinen Körnchen ausgeführt werden, man dampft mit Salpetersäure ab, rauchert mit Ammoniak und erhält kraftige Rotfärbung. Gelingt es zufällig, Krystalle von Murexid zu erhalten, so kann ihr Pleochroismus (gelb-rotviolett bis schwarz) festgestellt werden⁷¹³.

Über quantitative Harnsäurebestimmung in Blut s. d. Literatur⁷¹⁴.

8 Theobromin a) Krystalle des rhombischen Systems⁷¹⁵, meist rechteckige, gestreifte Tafelchen, bei rascher Abscheidung auch wohl runde Körner, schwer in Wasser löslich, leichter in Chloroform. Es sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen als unscheinbares Pulver, welches aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann.

b) Silbernitrat bildet farblose Rechtecke mit einem Auslöschungswinkel von 20° , sie polarisieren kräftig und zeigen in der Längsrichtung Subtraktionsfarben⁷¹⁶.

c) Mit Goldchlorid erhält man eine in Nadeln krystallisierende Verbindung⁷¹⁷, welche sich von der im folgenden Absatz zu erwähnenden kaum unterscheidet.

9 Kaffein krystallisiert aus heißem Wasser in langen Nadeln, sie zeigen teils schiefe, teils gerade, teils gar keine Auslöschung (s. S. 26) und sind infolgedessen ziemlich leicht unter dem Mikroskop zu erkennen. Aus saurer Lösung fällt man es mittels Natriumacetat, durch Sublimation, evtl. im Vakuum (s. 16) entstehen rhombische Krystalle⁷¹⁸ (Anhauchen⁷¹⁹). Mit Goldchlorid prachtvolle gelbe Spieße⁷²⁰.

Kaffein und Theobromin können durch Sublimation getrennt werden, da die hierzu erforderlichen Temperaturen um etwa 100° auseinander liegen⁷²¹.

⁷¹² Vgl. z. B. Ullmann-Hofmann, Atlas der Harnsedimente, Wien 1871, od. Kratschmer-Schiff, Untersuchung der Harnsedimente, Wien und Leipzig 1909. ⁷¹³ Behrens-Kley, O. A. 445.

⁷¹⁴ Literatur über Bestimmung von Harnsäure und Purinkörpern: Hoppe-Seyler-Thierfelder, 842; Mandel, Steudel, Minn. Meth. 19, 22, 26; Pincussen, Mikromethodik 39, 40, C. 1912 II 1230, 1915 I 1090, II, 675, 1916, I, 235, 682, II 1075, 1919 IV 30, 118, 1920 IV 406, 1922 IV, 13, 15, 301, 302, 1126, 1923 II, 77, 1016 IV 138, 1924 I 198, II 510, 517, 1719, 1926, I, 1819.

⁷¹⁵ Keller, A. 92 (1854) 73. ⁷¹⁶ Behrens-Kley, O. A. 440.

⁷¹⁷ Molisch, Histochemie der pflanzlichen Genussmittel S. 23.

⁷¹⁸ Kley, C. 1901, II, 1275; Groth, Ch. Krystallogr. III 592.

⁷¹⁹ Behrens-Kley, O. A. 441. Dasselbst wird, offenbar irrtümlich, ein Auslöschungswinkel von 45° angegeben.

⁷²⁰ Molisch, l. c. S. 7. ⁷²¹ Behrens, Mikrochem. Technik S. 16.

§ 64. Kohlenhydrate⁷²²

I Gruppenreaktionen

1 Gärungsversuch Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Kohlensäurereaktion empfiehlt sich der Nachweis von Kohlensäure und Alkohol in gesonderten Proben⁷²³

a) Für den Kohlensäurenachweis werden zwei Röhrchen (Abb 81) benutzt, in das eine Ende saugt man die mit Hefe versetzte Traubenzuckerlösung Z, die höchstens 1 mg Zucker ent-

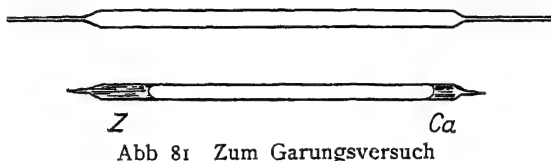


Abb 81 Zum Garungsversuch

halt In das andere Ende läßt man etwa 10 mm³ klares Kalkwasser eintreten Die Enden werden zugeschmolzen Das identische Kontrollröhrchen enthält an Stelle der Zuckerlösung (gewaschene) Hefe, die in Wasser aufgeschlemmt ist Nach 12 Stunden zeigt das Versuchsröhrchen eine kraftige, das Kontrollröhrchen eine schwache Ausscheidung von Calciumcarbonatkrystallen

b) Der Nachweis des Alkohols geschieht unter Anwendung von etwa 20 mg Zucker, die in 0,2 cm³ Wasser aufgelöst und gleichfalls mit Hefe versetzt werden Die Probe wird in einem Mikrobecher

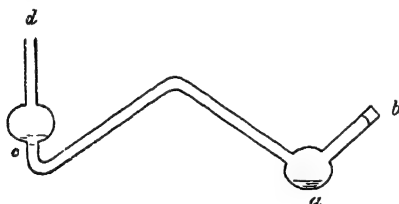


Abb 82 Garkolbchen

oder dergleichen lose bedeckt 12 Stunden gären lassen Hierauf wird die Hefe, sofern sie sich nicht abgesetzt haben sollte, abzentrifugiert und die Lösung in den Fraktionierapparat (Abb 27, S 54) gebracht Die erste Fraktion wird zur Siedepunktbestimmung nach S 51 benutzt, mit der zweiten stellt man die Jodoformreaktion (S 202) an

c) Auch in einem Mikrogarkolbchen (Behrens'sche Retorte) kann der Versuch ausgeführt werden Die Abb 82, in der a die

⁷²² S auch Richters Referat S 218, 369

⁷²³ Praktikum S 140

Zuckerlösung, b einen Vaselineverschluß und c einen Tropfen Kalkwasser bedeuten, dürfte ohne weitere Erklärung verständlich sein. Bei d kann ein Natronkalkschutzrohr angebracht werden.

2 Reduktionswirkungen. Man versetzt im Spitzröhrchen mit Fehlingscher Lösung und erwärmt auf dem Wasserbad. Bei sehr kleinen Mengen arbeitet man natürlich in der zugeschmolzenen Capillare, S. 31. Die roten Oxtaeder des Kupferoxyduls haften meist am Glas und sind im auffallenden Licht zu suchen. Gegenprobe (Fehlingsche Lösung allein) nicht versäumen!

3 Die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin wird auf dem Objektträger studiert. Man setzt Natriumacetat und nach einem Vorschlag von Senft⁷²⁴ etwas Glycerin zu und erwärmt auf dem Wasserbad.

Oder man mischt einen Tropfen Phenylhydrazin mit zwei Tropfen Eisessig und kocht damit einige Milligramme des Zuckers. Die Osazonbildung geht so sehr rasch vor sich. Wenn man jetzt tropfenweise Wasser zusetzt, und zwar so lange, bis eben deutliche Trübung eintritt, so gibt ein Tropfen dieser Flüssigkeit auf dem Objektträger in kurzer Zeit eine Krystallisation des Osazons. Die Methode führt von de Graaff her und wird von Schoorl und Kalmthout empfohlen.⁷²⁵

4 Reaktion von H. Molisch. Man versetzt mit etwa dem zehnten Teil einer alkoholischen (etwa 15%igen) Lösung von α -Naphthol und dem gleichen bis doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht eine tief violette Färbung. (Bei der Untersuchung von Pflanzenteilen bringt Molisch auf das Präparat einen Tropfen der alkoholischen Naphthollösung und dann zwei bis drei Tropfen Schwefelsäure. Nur bei Gegenwart von fertig gebildetem Zucker tritt die Reaktion sofort ein.⁷²⁶)

Übersicht dieser Reaktionen

Zuckerart	1	2	3	4
d-Glucose	+	+	+	—
d-Mannose	+	+	+	—
d-Galaktose	+	+	—	—
d-Fructose	+	+	+	—
Rohrzucker	+ ⁷²⁷	—	—	—
Milchzucker	—	+	+	—
Malzzucker	+	+	+	—
Cellulose	—	—	—	—
Starke	—	—	—	—
Gummi	—	—	—	—
Dextrin	—	+	—	—

⁷²⁴ Wiener Akad.-Ber. 113 (1904) Abt. 1 S. 3, Senfts Verfahren bezieht sich auf Schnitt.

⁷²⁵ B. 39 (1906) 281.

⁷²⁶ H. Meyer, O. A. 877, vgl. auch Rosenthaler 178 ff.

⁷²⁷ Nach erfolgter Spaltung.

5 Da Zuckerkristalle oft schwer krystallisieren, ist es angebracht, auf das Verfahren von G. Denigès zu verweisen⁷²⁸, das geeignet erscheint, die Krystallbildung auf dem Objektträger zu beschleunigen. Es besteht wesentlich darin, daß man den Tropfen eindunsten läßt, impft und mit Aceton und Eisessig versetzt.

Pentosen (aber auch Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren) geben mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Färbungen, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Furool oder Methylfurool — Die rote Färbung geht beim Schütteln mit Amylalkohol in diesen über, Absorptionsband zwischen D und E⁷²⁹

II Spezielle Reaktionen

1 d-Glucose a) Krystallisiert aus Methylalkohol in triklinen Zwillingen

b) Erwärmen mit Pikrinsäure und Aceton gibt eine rote Färbung, Fructose und Milchsücker geben die Reaktion ebenfalls, nicht aber Rohrzucker

c) Das Phenylglucosazon bildet gelbe, besenartig verzweigte Nadeln und schmilzt bei 204° Das Diphenylhydrazon⁷³⁰ ist nach Stahel charakteristisch, es erlaubt die Auffindung von Glucose neben Fructose

d) Glucose braunt sich beim Erwärmen mit Kalilauge (im Spitzrohrchen)

2 d-Mannose ist durch ein schwerlösliches Hydrazon charakterisiert⁷³¹, das leicht auf dem Objektträger dargestellt werden kann. Farblose Blätterbüschel, welche lebhaft polarisieren

3 d-Fructose verhält sich wesentlich wie Glucose, ist aber kaum in Krystallen zu erhalten, über einen weiteren Unterschied siehe oben

4 Rohrzucker Den schon erwähnten Merkmalen ist noch hinzuzufügen, daß beim Erwärmen mit Lauge keine Braunung erfolgt — Für Milch- und Malzsücker sind außer den angegebenen wohl keine besonderen Reaktionen bekannt, die sich für mikrochemische Versuche eignen würden

5 Cellulose ist vor allem durch die Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Reagenzien ausgezeichnet. Zum mikrochemischen Nachweis eignen sich noch die folgenden Merkmale⁷³²

a) Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt erst Quellung, später vollständige Auflösung

b) Schweizerisches Reagens, d. h. eine Auflösung von Kupferhydroxyd in konzentriertem Ammoniak^{732a}, löst ebenfalls vollständig. Man überzeuge sich von der Brauchbarkeit der Lösung durch einen Parallelversuch

⁷²⁸ Mch 3 (1925) 33 S. auch C 1926, I, 2611

⁷²⁹ Über weitere Färbungsreaktionen vgl. H. Meyer, l. c.

⁷³⁰ A 258 (1890) 245 ⁷³¹ Emil Fischer, B 23 (1890) 2118

⁷³² Wesentlich nach Schneider-Zimmermann, Botanische Mikrotechnik, und Molisch, Mikrochemie der Pflanze, daselbst auch Angaben über krystallisierte Cellulose. Mikrochemie d. Lignite Ohara, Braunkohle 1925, Nr. 37, Naturwissenschaften 1926, 85

^{732a} Über Darstellung vgl. Dischendorfer, Z. wiss. Mikr. 39 (1922) 97

c) Chlorkalziumjod färbt violett, man löst 25 Teile Chlorzink und 8 Teile Jodkalium in $8\frac{1}{2}$ Teilen Wasser, sättigt mit Jod und legt die zu prüfende Substanz ein. Andere Reagenzien, welche ebenfalls Jod und ein wasserentziehendes Mittel enthalten, wirken ähnlich.

d) Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der Cellulose bei der „Nitrierung“⁷³³. Während reine Baumwolle in bezug auf die Längsrichtung + doppelbrechend ist, nimmt die Anisotropie bei der Nitrierung zuerst ab, bei 11,8% Stickstoffgehalt ist keine Doppelbrechung vorhanden, so daß die Fäden zwischen + Nicols nicht aufhellen. (Lehrreiches Präparat, bei dem man Schießwolle und Baumwolle, z. B. gegeneinander gekreuzte Fasern, in Canadabalsam einbettet.)

6. Stärke ist durch die Gestalt der Körner und mittels der Jodreaktion leicht erkennbar. Dabei ist zu bemerken, daß auch verschiedene andere Stoffe durch Jod blau bis violett gefärbt werden, wie Amyloid, Saponarin, Cholsäure, Narcein, essigsäures Lanthan, das Praseodymacetat, Zinkcarbonat usw. Eventuell kann noch das Verhalten zu verdünnten Säuren und Fermenten (Malzauszug^{733a}, Speichel) herangezogen werden, wobei zunächst (die in Alkohol unlöslichen) Dextrine entstehen, von welchen einige bekanntlich durch Jod rot gefärbt werden.

III Quantitative Bestimmung des Traubenzuckers⁷³⁴

Die Methoden sind vor allem für kleine Mengen Blut ausgearbeitet. Wir begnügen uns mit der Anführung der Prinzipien.

⁷³³ H. Ambronn, Koll.-Ztschr. 13 (1913) 200. — Eine bewährte Vorschrift zur Darstellung von Schießwolle ist die folgende: Man bereitet zwei Nitriergemische, die durch Zusammengießen von je 50 cm³ konzentrierter Salpetersäure und 150 cm³ konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden. Die zu nitrierende Baumwolle (z. B. einige Gramm Brunssche Watte aus der Apotheke) wird eine halbe Stunde bei 100° getrocknet und im Exsiccator erkalten gelassen. Hierauf kommt sie zuerst in das eine Nitriergemisch, wo man sie mittels eines dicken Glasstabes mit der Säure durchknetet. Nach einigen Minuten bringt man sie in das zweite Gemisch, worin sie 24 Stunden bleibt. Dann wird einige Stunden in fließendem Wasser gewaschen, mit Sodaaugewäsche einige Minuten gekocht, nochmals gründlichst gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Nitriergemische kann man aufbewahren und wiederholt benutzen, nur muß dies immer in der gleichen Reihenfolge geschehen.

^{733a} Über eine Mikromethode der Amylasebestimmung s. (1920) I 2025. Über andere Fermentwirkungen P. Rona (Ch.-Ztg. 39, 1920) 64.

⁷³⁴ Vgl. die bekannten Werke Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, München und Wiesbaden 1922, Pincussen, Mikromethodik Leipzig 1923, Mandel und Steudel, Minimet. Methoden der Blutuntersuchung, Leipzig und Berlin 1924, Hoppe-Seyler-Handbuch 734, 844. Literatur über Mikrozuckerbestimmungen mit Hinweglassung der Autorennamen C. 1915, I 1185, 1344, 1916 I 37, 585, 1043, 1198, II 111, 162, 1917, I 134, 1918, II, 72, 224, 225, 406, 1919 II 84, 474, 475, IV 719, 1920, II, 722, IV, 4, 461, 462, 568, 1921, II, 775, 951, 951, IV, 229, 320, 772, 985, 1056, 1922, II, 238, 732, 977, IV, 15, 576, 530, 739, 1923 II 713, 1237, IV 354, 490, 635, 1924, I, 505, 1423, 1568, 2388, 2477, 2725, 2896, II 91, 92, 1522, 1925 I, 140, 1926, I, 184, 451, 452, 991, 1465, 2026.

1 Methode von Folin und Wu Das entweißte Blut wird mit alkalischer Kupfertartratlosung gekocht, das gebildete Kupferoxydul mittels Phosphormolybdänsäure aufgelöst, wobei diese in eine blaue Verbindung übergeht, deren Menge durch Vergleich, d. h. colorimetrisch ermittelt wird. Eine Modifikation des Verfahrens ruht von Fontes und Thivolle her.

2 Methode von J. Bang Das auf einem Filtrierpapierblättchen aufgetragene und gewogene Blut wird mittels Uranylacetat entweißt, wobei der Zucker in Lösung geht. Man versetzt mit alkalischer Kupferlosung und bestimmt das reduzierte Oxydul jodometrisch.

3 Methode von Hagedorn und Jensen Das eiweißfreie Blutfiltrat wird mit alkalischer Ferricyanidlosung behandelt, das durch den Zucker reduzierte Ferrocyanid wird als Zinkverbindung ausgefällt und der Überschuß an Ferricyanid jodometrisch ermittelt.

4 Wenn wir ferner bemerken, daß auch weitere Oxydationsmittel, wie Chromsäure oder Hypojodit vorgeschlagen wurden, so ist damit die Mannigfaltigkeit der Methoden noch nicht erschöpft. Bei den colorimetrischen Verfahren kann Pikrinsäure als oxydierendes Agens dienen, dessen Rotfärbung verwertet wird. — Über Mikropolarisation siehe § 32.

2. Klasse: Isocyclische Verbindungen.

§ 65. Benzol-Kohlenwasserstoffe, ihre Halogen- und Nitroderivate.

1 Kohlenwasserstoffe a) Die Überführung in Nitrosubstitutionsprodukte wird im Spitzrohrchen vorgenommen. Man arbeitet unter möglichstem Anschluß an ein bewahrtes Rezept.⁷³⁵ Z. B. wird Benzol mit dem doppelten Volumen einer Mischung von annähernd gleichen Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure behandelt, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird, evtl. nach vorangegangener Zentrifugieren, mittels einer ausgezogenen Capillare in ein zweites Spitzrohrchen überführt und daselbst auf dem Wasserbad eingedampft. Das hinterbleibende Tropfchen kann am Geruch erkannt oder zu Anilin reduziert und als solches nachgewiesen werden. Mikrosiedepunktbestimmung des getrockneten Tropfens nach § 15.

b) Die Sulfurierung geschieht durch Erhitzen in der zugeschmolzenen Capillare.

c) Die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen wird im einzelnen ebenfalls dem speziellen Fall angepaßt werden müssen. Um keine Verluste zu erleiden, kann man in zugeschmolzenen Gefäßen arbeiten, tritt Druck auf, so wählt man sie nicht zu klein, z. B. sind Kugelchen geeignet, wie sie bei der Elementaranalyse (von Flüssigkeiten) Anwendung finden, nur kann man ihnen eine größere Wandstärke geben. Aus $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$ mg Toluol^{735a} oder Äthylbenzol wird man leicht eine schöne Krystallisation von Benzoc-

⁷³⁵ Vgl. Praktikum S. 141. ^{735a} Daselbst S. 149.

saure erhalten, das Erhitzen der Kugeln geschieht nach S 32 im Amylbenzoatdampfbad

Benzol und seine Homologen lösen Jod mit himbeerroter Farbe

Besondere mikrochemische Kennzeichen sind nicht bekannt

2 Für die Halogensubstitutionsprodukte kennen wir ebenfalls keine mikrochemischen Reaktionen, man wird sie für den speziellen Fall ausarbeiten müssen. Namentlich sei auf die Oxydierbarkeit der im Kern substituierten Homologen des Benzols aufmerksam gemacht, wobei halogenisierte Benzoesäuren usw. entstehen #

Als eine besonders empfindliche Reaktion ist die Einwirkung des Benzotrichlorids $C_6H_5Cl_3$ auf aromatische Basen bei Gegenwart von Chlorzink zu erwähnen. Dabei reagieren die tertiären Basen, z. B. Dimethylanilin, am leichtesten, die sekundären, z. B. Methylanilin, schwerer und die primären, z. B. Anilin, am schwersten. Im ersten Falle entsteht bekanntlich ein smaragdgrüner Farbstoff, im zweiten ein blaugrüner, im letzten ein violetter. Zur Austufung bringt man z. B. das Dimethylanilin in ein Spitzrohrchen, setzt ein Körnchen wasserfreies Chlorzink zu, erwärmt auf 100° und fügt endlich Benzotrichlorid hinzu, die Bildung des Malachitgrüns erfolgt in wenigen Augenblicken, es kann etwa zu einem Farbversuch mit Schafwolle verwendet werden (Vorlesungsversuch)

3 Das gemeinsame Kennzeichen der Nitrosubstitutionsprodukte ist die Umwandelbarkeit in die Amidoverbindungen. Als Reduktionsmittel eignen sich Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure sowie Zinnchlorür und Salzsäure, ferner Zinkstaub und Essigsäure, auch die elektrolitische Reduktion ist anwendbar. Hat man fremde Stoffe in die Lösung gebracht, so ist sie zuerst alkalisch zu machen und hierauf mit Äther auszuschütteln.⁷³⁶ Für kaufliches Dinitrotoluol hat Bolland die Brechungsindices zu 1,43 und 1,95 angegeben.⁷³⁷ Die große Differenz ist bemerkenswert. Behrens⁷³⁸ empfiehlt Natriumamalgam: man bringt ein Klumpchen auf den Probetropfen, welches ihn völlig bedeckt, fügt zuerst ein wenig Alkohol, später Salzsäure in kleinen Portionen hinzu und erzielt in einigen Minuten die völlige Reduktion. Auch amalgamiertes Aluminium gibt gute Resultate.

Spezielle Reaktionen sind nicht bekannt #

§ 66 Aminoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe

I Allgemeines

Für die Basen der aromatischen Reihe hat H. Behrens⁷³⁹ eine Reihe von Reaktionen angegeben. Vieles gilt nicht bloß für die Basen der Benzolreihe, sondern auch für die der weiteren Reihen.

a) In einzelnen Fällen kann die Abscheidung der Basen in freiem Zustand zur Charakteristik dienen, z. B. bei p-Toluidin.⁷⁴⁰ Bemerkenswerte Salze bilden namentlich

⁷³⁶ Über Dinitrobenzol vgl. O. Lehmann, Mol-Phys. I 20, 402, II 542. Abb. v. Trinitrotoluolkristallen in dem Anm. 689 zitierten Werk Chamot's. Seite 52.

⁷³⁷ I. c. ⁷³⁸ Behrens-Kley, O. A. 64

⁷³⁹ Fr. 43 (1904) S. 333 ff. ⁷⁴⁰ Behrens-Kley, O. A. 107

b) Ferriocyanwasserstoff, zumal mit tertiären und quaternären Basen⁷⁴¹

c) Platinchlorid

d) Wenn die Mischung von salzsaurem Salz und Platinchlorid nicht kristallisiert, so hilft in sehr vielen Fällen der Zusatz von Jodnatrium, wodurch die intensiver gefärbten, schwerer löslichen und oft charakteristischen Jodoplatinate entstehen. Wir erwähnen hierzu Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin, Methyl- und Dimethylanilin, Diphenylamin, Acetanilid.

e) Ähnlich kann Goldchlorid, evtl. nach Zusatz von Bromnatrium verwendet werden.

f) Schwefelsäure, zumal für p-Diamine.

g) Salpetersäure und Oxalsäure für Basen der Anilinreihe⁷⁴²

h) Viele Basen bilden gut kristallisierende Quecksilberchloriddoppelverbindungen.

i) Kaliumwismutjodid

k) Brechweinstein

l) In einzelnen Fällen können Chinone oder Chloranil angewendet werden, erstere z. B. bei Benzylamin, o-Phenylendiamin und p-Amidodimethylanilin, letzteres bei Anilin-, o- und p-Toluidin, m-Xylidin, Dimethylanilin.

m) Brenztraubensäure reagiert mit o-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, Diphenylhydrazin (Vgl. S. 217).

n) Über Anilinverbindungen von Kobalt-, Nickel-, Kupfersalzen u. a. s. O. Lehmann⁷⁴³

Die primären Basen sind noch durch die Carbylaminreaktion ausgezeichnet und durch die Fähigkeit, mit Schwefelkohlenstoff Senföle zu bilden (s. § 56). Den sekundären und tertiären Basen kommen diese Reaktionen nicht zu. Salpetrige Säure liefert mit primären Basen in saurer Lösung Diazoverbindungen, mit den sekundären und tertiären Basen entstehen Nitrosamine bzw. Nitrosoverbindungen. Viele Basen zeigen charakteristische Erscheinungen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. u. a. beim Zusammenbringen mit verdünnter Essigsäure und Bleisuperoxyd (Lauthsche Reaktion). Metaphosphorsäure fällt wässrige oder alkoholische Lösungen von primären Aminbasen und Diaminen der (aliphatischen und) aromatischen Reihe, Imid- und Nitrilbasen bilden hingegen lösliche Metaphosphate. Die Basen können auch in Äther gelöst und mit der konzentrierten wässrigen Lösung der Säure geschüttelt werden. Ein Überschuß von Metaphosphorsäure ist zu vermeiden, da er die Niederschläge lösen kann. Durch eine Reihe solcher Reaktionen sind zumal die Diamine ausgezeichnet⁷⁴⁴.

Zur Trennung der Basen der aromatischen Reihe benutzt Behrens Benzolsulfchlorid: die Benzolsulfamide der primären Basen werden durch einen Überschuß von Natronlauge in Lösung gebracht (A), während sich die der sekundären und tertiären Basen als dickflüssige Masse abscheiden. Man löst sie in Benzol und schüttelt mittels verdünnter Salz-

⁷⁴¹ E. Fischer, A. 190 (1878) 184.

⁷⁴² O. Lehmann, Mol-Phys. II, 542.

⁷⁴³ Mol-Physik I, 516 und die Tabellen.

⁷⁴⁴ Vgl. Behrens-Kley, O. A. 128 und H. Meyer, O. A. 970 ff.

saure die tertiären Basen aus. Aus der Lösung A werden die Sulfamide mit Salzsäure gefällt und durch Schütteln mit Benzol gesammelt. Die Verseifung geschieht durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150—160°. Die Methode ist indes nicht ganz allgemein anwendbar, z. B. wird Diphenylamin von Benzolsulfochlorid nicht angegriffen.⁷⁴⁵

II Besondere Reaktionen

1 Anilin⁷⁴⁶ a) Bildet ein farbloses Öl, welches einen charakteristischen Geruch besitzt, sich in 30 Teilen Wasser löst und selbst etwa $\frac{1}{22}$ an Wasser aufnimmt. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Das Jodoplatinat bildet schwarze Einzelkryställchen und Sterne, erstere besitzen rechteckigen bis quadratischen Umriss.

c) Ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und ein Kornchen Kaliumbichromat erzeugen Blaufärbung.

d) Ein Spanchen Fichtenholz (einige Zellen genügen) färbt sich gelb, wenn man es mit einer Lösung von Anilin in verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt. (Die Toluidine und viele andere Homologe geben die Reaktion ebenfalls.)

e) Bromwasser liefert einen rotlichweißen Niederschlag von Tribromanilin, feine, unter dem Mikroskop ungetarbte Nadeln, sie erscheinen in größeren Dimensionen, wenn man ein Tropfen Alkohol zusetzt.

f) Jodjodkalium und Natriumsulfat geben „Anilinherapatit“, braunlichrote rhomboidale Tafeln ohne Dichroismus.⁷⁴⁷ Die Reaktion kann so ausgeführt werden, daß man mit verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat verwandelt, die Krystalle mit Papier trocken saugt, Jodjodkaliumlösung hinzufügt und rasch beobachtet.

g) Über Umwandlung in Rosanilin s. u. § 74.

h) Mischt man winzige Tropfen von Anilin und Phenylselenol, so tritt in Kurzem die Erstarrung zu krystall. Thiocarbanilid ein.

2 Methylanilin bildet ein von dem Anilinsalz etwas verschiedenes Jodoplatinat⁷⁴⁸, zur sicheren Kennzeichnung dürfte wohl die Umwandlung in die Acetylverbindung (halbständiges Erhitzen mit der doppelten Menge Eisessig) geeigneter sein, ihr Schmelzpunkt liegt bei 101—102°.

3 Dimethylanilin a) Scharf basisch riechendes Öl, schwer krystallisierende Salze liefernd. Das Jodoplatinat bildet schwarze, rhomboidal umgrenzte Prismen.

b) Reaktion mit Benzotrichlorid siehe dieses (S. 233).

c) Reaktion mit Chloranil⁷⁴⁹ man mischt die beiden Stoffe unter Vermittlung von etwas Benzol als Lösungsmittel und erhält

⁷⁴⁵ Fr. 43 (1904) 333

⁷⁴⁶ Über Darstellung s. Praktikum S. 141

⁷⁴⁷ Behrens, Chem.-Ztg. Rep. 1901, 114

⁷⁴⁸ Behrens-Kley, O. A. 116 daselbst Abbildung

⁷⁴⁹ Behrens, Fr. 43 (1904) 338

lange flachprismatische Krystalle von hervorragendem Pleochroismus, tiefblau-hellgrau Dickere Individuen sind undurchsichtig⁷⁵⁰

d) Diazobenzolsulfosaure bildet den bekannten Farbstoff „Helianthin“ oder „Methylorange“, in alkalischer Losung gelb, in saurer rot, daraus in roten Nadeln und Blättchen krystallisierend Durch Kochsalz leicht aussalzbar Wird beim Zerreiben rot, beim Anhauchen wieder gelb⁷⁵¹

c) In 10%iger Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt gibt Dimethylanilin die Salzsäure-Verbindung des p-Nitrosodimethylanilins in hellgrünen pleochroitischen Nadeln

4 Diphenylamin bildet angenehm blumenartig riechende Blätter, die sich in Wasser nicht, leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien lösen Seine Losung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Spuren von Nitraten (oder anderen Oxydationsmitteln) intensiv blau gefärbt Die Empfindlichkeit und Sicherheit dieser Reaktionen machen weitere Angaben entbehrlich

5 Acetanilid (Antifebrin) bildet rhombische Blätter, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können Häufig erhält man hierbei zuerst Tropfchen, welche erst nach einer Weile erstarren Identifizierung durch Verseifung mittels Lauge Das Anilin wird abdestilliert und wie oben nachgewiesen, die Essigsäure mittels Phosphorsäure ausgetrieben und im Destillat als Uranylnatriumsalz erkannt Bei Krystallisation aus dem Schmelzfluß wird zunächst eine labile, anscheinend monokline Modifikation erhalten⁷⁵²

6 Die Toluidine sind durch eine Reihe von Erkennungsformen ausgezeichnet, von welchen erwähnt werden konnten die Jodoplatinate von o- und p-Toluidin, das Oxalat des p-Toluidins, das Nitrat des o-Toluidins, ferner die Verbindungen der genannten Basen mit Chloranil⁷⁵³ Kaliumbichromat und konzentrierte Schwefelsäure geben mit der Oithoverbindung eine blaue Färbung (wie Anilin), mit der Metaverbindung eine gelbbraune und mit der Paraverbindung eine gelbliche Jodjodkalium und Schwefelsäure (oder Sulfate) liefern braune Tafeln von starkem Pleochroismus⁷⁵⁴ (vgl. Anilin)

7 Benzylamin gibt beim Zusammenbringen mit α -Naphthochinon (in Benzol oder Eisessig⁷⁵⁵) mennigrote, nicht dichroitische

⁷⁵⁰ Das Präparat wird (etwa zu Demonstrationen) stets frisch dargestellt In „Wiesens“, dem bekannten Klebmittel der Mikrotechnik (Bezugsquelle Th Schroter, Leipzig-Connewitz) eingebettet, kann man es einige Tage lang aufbewahren ⁷⁵¹ Hantzsch, B 48 (1915) 167

⁷⁵² O Lehmann, Mol-Physik I, 199, 626 Abb d Krystalle Mayrhofer, Z d Allg oesterr Apoth-Ver 1918, Nr 6 Über Nachweis s auch Tunmann, C 1917, II, 137, 499 Darstellung usw s Praktikum S 143

⁷⁵³ Behrens, Fr 43 (1904) 338

⁷⁵⁴ Behrens, Chem-Ztg Rep 1901, 114

⁷⁵⁵ Behrens, Fr 43 (1904) 333

Prismen und Schwalbenschwanzzwillinge, auch Nadelbuschel und Wetzsteine. Eine empfindliche und charakteristische Reaktion. Es ist nur zu beachten, daß das Auftreten der Krystalle oft eine Zeitlang auf sich warten läßt, weshalb sich Impfung mit der Vergleichsprobe empfiehlt.

§ 67. Diazoverbindungen⁷⁵⁶ und Hydrazine.

1 Die Mikrochemie wird etwa die folgenden Reaktionen benutzen.
a) Umwandlung in Phenol durch Kochen mit Wasser. Im einfachsten Falle (Anilin \rightarrow Diazobenzol \rightarrow Phenol) wird der Nachweis mittels Brom (s. u.) angebracht sein.

b) Einwirkung eines tertiären Amins, z. B. Dimethylanilin liefert eine Amidoazoverbindung (Farbstoff), welche mittels Chlornatrium ausgesalzen und in saurem Bade zu Farbeversuchen (Schafwolle) verwendet werden kann.

c) Mit m-Diaminen erhält man ebenfalls Farbstoffe („Chrysoidine“).

d) Phenole, z. B. Resorcin, β -Naphthol u. a. bilden Oxyazoverbindungen, die gleichfalls Farbstoffe sind. Man „kuppelt“ in alkalischer Lösung, d. h. bei Gegenwart von Soda.

Die Reaktionen b, c, d können z. B. mit Diazobenzol(sulfat), besser mit p-Diazobenzolsulfosaure oder auch mit „R-Salz“ [Na-Salz der β -Naphthol-Disulfosaure R (2, 3, 6)] ausgeführt werden.

2 Hydrazine. Die wesentlichsten Kennzeichen der Hydrazine sind das Reduktionsvermögen (alkalische Silberlösung) und die Fähigkeit, krystallisierende Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen bzw. Kohlenhydraten zu bilden.

Phenylhydrazin. Farbloses, an der Luft braun werdendes Öl von schwachem, charakteristischem Geruch. In Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol usw. Zu den Versuchen dient das salzsaure Salz.

a) Furfurol und Natriumacetat erzeugen erst eine milchige Trübung, bald bilden sich blätterige Krystalle von rechteckigem sechseckigem oder unregelmäßigem Umriß. Wegen der zarten Konturen empfiehlt sich beim Durchsuchen des Tropfens die Anwendung gekreuzter Nicols.

b) Chloralhydrat und Natriumacetat bilden farblose Nadeln, die sich nach einiger Zeit gelb und braun färben. Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung.⁷⁵⁷

c) Reaktion mit Bienentraubensäure s. S. 217.

§ 68. Sulfosäuren.

Benzolsulfosaure. Speziell mikrochemische Reaktionen sind nicht bekannt, doch wird angegeben⁷⁵⁸, daß eine Reihe von Salzen krystallisiert, z. B. das Bariumsalz in Blättchen oder Tafeln, das Zinksalz in sechseckigen Tafeln, das charakteristische Kupfersalz in hellblauen Tafeln. Für

Sulfanilsäure, p-Amidobenzolsulfosaure und

Diazobenzolsulfosaure gilt Ähnliches. #

⁷⁵⁶ Über Amidoazobenzol, s. O. Lehmann, Mol.-Physik, I 305. 307.
359, II 542.

⁷⁵⁷ Behrens, Fr 43 (1904) 343. ⁷⁵⁸ S. Beilsteins Handbuch.

§ 69. Phenole ⁷⁵⁹

I Allgemeine Kennzeichen

- a) Die Phenole sind unzersetzt flüchtig
- b) Sie reagieren meist neutral, lösen sich leicht in Laugen und werden aus diesen Lösungen evtl durch Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat ausgeschieden
- c) Mit Chinonen entstehen Additionsprodukte (Chinhydrone), welche häufig charakteristisch gefärbt und von lebhafter Pleochroismus sind

d) Mit Diazobenzolsulfosaure entstehen Oxyazokörper, s o

Gruppenkennzeichen a) Viele Phenole, zumal die mehrwertigen, sind kräftige Reduktionsmittel. Um dies im gegebenen Fall festzustellen, benutzt man das schon erwähnte Gemisch von Chinolin, verdünnter Salzsäure und Ferricyankalium, welches Kuboide und Kreuze von ferrocyanwasserstoffsäurem Chinolin abscheidet (s S 222), wenn man z B Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin oder Orcin hinzubringt. Soll in alkalischer Lösung geprüft werden, so benutzt Behrens ein Gemisch von Soda und Chlorsilber, wobei sich letzteres rostrot färbt.

b) Eisenchlorid ⁷⁶⁰ gibt mit zahlreichen Phenolen Farbreaktionen, z B mit Phenol (violett), p-Kresol (blau), Brenzkatechin (grün), Resorcin (dunkelviolett), Hydrochinon (blau, vorübergehend), Pyrogallol (braun, nach Sodazusatz rotviolett), Phloroglucin (violblau).

c) Bleiacetat fällt Brenzkatechin und Pyrogallol weiß. Auch konzentrierte Lösungen von Hydrochinon werden nach einer Weile gefällt, ebenso solche von Phloroglucin und Orcin.

d) Calciumhydroxyd fällt Brenzkatechin, Pyrogallol, Guajacol und Phloroglucin. Die Niederschläge sind häufig krystallinisch, z B bei Brenzkatechin (farblose Spieße, zu Sternen gruppiert). Man bringt je ein Kornchen Brenzkatechin und Calciumacetat auf den Objektträger und verbindet sie durch einen Tropfen Ammoniak.

e) Brom fällt außer gewöhnlichem Phenol namentlich die m-Dioxybenzole.

f) Reaktion von C Liebermann. Mit salpetriger Säure und wasserentziehenden Mitteln bilden die einwertigen Phenole mit nicht substituierter Parastellung und die mehrwertigen Phenole der Metareihe schon gefärbte Farbstoffe (Dichroine), die oft Fluoreszenz und Dichroismus zeigen. Man löst Kaliumnitrit unter Schütteln in der zofachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf und bringt die Substanz in wässriger oder konzentriert schwefelsaurer Lösung mit dem vierfachen Volumen des Reagens zusammen. Durch vorsichtiges Eingießen in Wasser kann man den Farbstoff fallen und hierauf in schwach essigsaurer, verdünnt alkoholischer Lösung zu einem Farbeversuch verwenden (Seide). Thiophen gibt eine ähnliche Reaktion.

Über quantitative Bestimmung s Folin und Denis ^{760 a}

Über Trennung von Phenolen vgl Behrens l c

⁷⁵⁹ Vgl Behrens, Fr 42 (1903) 141

⁷⁶⁰ Vgl z B H Meyer, O A 615 ff

^{760 a} C 1912, II, 1239, C 1915, II, 1220, C 1917, I, 826

II Einzelreaktionen ⁷⁶¹

Einwertige Phenole und deren Derivate.

1 Phenol a) Bromwasser oder Bromdämpfe fallen weißes „Tribromphenolbrom“ Feine Nadeln, oft buschelig gruppiert, bei der Einwirkung von Bromdampf bilden sie ein zusammenhängendes Hautchen, welches sich mit einiger Vorsicht ⁷⁶² leicht auswaschen läßt Natriumamalgam regeneriert Phenol

b) Millons Reagens ⁷⁶³ gibt beim Kochen einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit intensiv roter Farbe löst

Beide Reaktionen sind sehr empfindlich, jedoch nur bedingungsweise charakteristisch So fällt Brom auch Kresol, Thymol und Guajacol und die Färbung mit Millons Reagens tritt ein bei m- und p-Kresol und bei zahlreichen Phenolderivaten, z B bei Tyrosin

c) Ein mit Salzsäure befeuchtetes Spanchen Fichtenholz färbt sich mit Phenol grünblau

2 Pikrinsäure, symm Trinitrophenol a) Hellgelbe Blätter aus Wasser, rhombische Säulen aus Äther, von intensiv bitterem Geschmack Brechungsindices 1,56, 1,95 ⁷⁶⁴, der große Unterschied ist bemerkenswert Hemimorph ⁷⁶⁵ Färbt Wolle und Seide rein gelb, die Fasern schmecken, in nicht zu kleiner Menge angewandt, ebenfalls deutlich ⁷⁶⁶

Beim Erhitzen mit Wasser im offenen Gefäß verflüssigt sich reine Pikrinsäure nicht Verzichtet beim Erhitzen nur sich, einzelne Salze verpuffen lebhaft, z B Barumpikrat

b) Unter den schwerlöslichen Metallsalzen erwähnen wir die Kaliumverbindung ⁷⁶⁷, Behrens empfiehlt auch noch das Ammon- und das Thallosalz ⁷⁶⁸

⁷⁶¹ Über eine Reihe von Farbenreaktionen für einige Phenole, aromatische Aldehyde, Traubenzucker, Pyridin und Anilin vgl Gratiolet u. W. Mikroskopie XI, 110 S auch Formanek und Knop II 56 (1917) 275

⁷⁶² Über anzuwendende Maßregeln vgl Behrens Mikrochemische Technik S 37

⁷⁶³ Eine Lösung von Mercurinitrat, welche salpetrige Säure enthält, zur Darstellung kann man z B 1 Raumteil Quecksilber mit 9 Raumteilen konzentrierter Salpetersäure (1,42) erst in der Kälte, dann in gelinder Wärme zusammenbringen und nach beendeter Reaktion mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnen Wenn das Reagens beim Aufbewahren seine Brauchbarkeit verliert, kann es durch Zusatz von etwas Kaliumnitrit wieder aufgefrischt werden Krasser Sitz-Ber d. Wien Akademie d. W. 1886 94 (math. naturw. Kl.) I 118 S a Deniges C 1926 I 5171

⁷⁶⁴ Bolland, l c

⁷⁶⁵ O. Lehmann, Mol-Phys I, 296-340

⁷⁶⁶ Die gelben Fasern sollen beim Kochen mit Natriumkaliumlösung rot werden P. Grélot, C 1916, II, 234 Das ist insofern richtig, als man tatsächlich eine Rotfärbung beobachtet, der Farbstoff wird aber von der Seidenfaser schon nach kurzem Waschen größtenteils abgegeben

⁷⁶⁷ Haushofer, 58 S a Patschovsky Ann 473

⁷⁶⁸ Behrens-Kley, O A 63

c) Von weiteren mehr oder weniger charakteristischen Pikraten erwähnen wir das Guanidin- (§ 63), das Methyaminsalz (§ 56) und etwa noch die sehr schwer lösliche Acridinverbindung (§ 78)

3 p-Kiesol Brom fällt Triopfen des Bromderivats, die schwer krystallisieren, durch Einwirkung von Salpetersäure kann man rote Körner der Dinitroverbindung erhalten ⁷⁶⁹

4 Thymol ⁷⁷⁰ krystallisiert in rautenartigen Formen, deren spitzer Winkel 81° mißt, aber auch in Prismen Brechungsindices 1,52, 1,54 ⁷⁷¹ Ueberschmelzungserscheinungen sind häufig, namentlich in nicht reinen Lösungen Als schöne Reaktion empfiehlt Behrens ⁷⁷² die Überführung in Thymochinon bzw in die Verbindung desselben mit Hydrochinon man oxydiert mit Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäure und schüttelt die erwärmte Lösung mit Benzol aus, die benzolische Lösung wird mit alkoholischer Hydrochinonlösung zusammenkrystallisiert gelassen Es hinterbleiben trapezförmige und rechteckige Tafeln von schönem Pleochroismus (blaßgelb-dunkelrot)

Erwärmen einer wässrigen Thymollosung mit $\frac{1}{2}$ Vol Eisessig und 1 Vol konzentrierter Schwefelsäure erzeugt rotviolette Färbung (Robert) ⁷⁷³

5 Anhang Phenolather Anisol und Phenetol sind etwas leichter flüchtig als Phenol (Siedepunkte 152, 172 gegenüber 183°) und in Wasser weniger löslich Liegt eine Emulsion vor, in welcher man ihre Anwesenheit vermutet, so schüttelt man mit Benzol aus und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme Anisol wird violett gefärbt, Phenetol erst blaugrün, dann blau ⁷⁶⁹

Mehrwertige Phenole.

6 Brenzkatechin krystallisiert in kurzen, farblosen, rhombischen Prismen und Rauten, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind Sublimiert leicht, reduziert Silbernitrat in der Kälte Über weiteres Verhalten siehe oben unter I d

7 Resorcin bildet Stäbchen mit gerader Auslöschung ⁷⁷⁴, Brechungsindices 1,62 und 1,60 Durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200° (evtl unter Zusatz von etwas Chlorzink ⁷⁷⁵) ei-

⁷⁶⁹ Behrens, Fr 42 (1903) 149, 150

⁷⁷⁰ Behrens-Klev, O A 34

⁷⁷¹ Bolland, l c

⁷⁷² l c

⁷⁷³ Beilsteins Handbuch

⁷⁷⁴ Nach Bolland, l c Die gegenteilige Angabe von Behrens (org T, I S 20) dürfte auf einem Versehen beruhen, da die Krystalle nach Groth rhombisch sind, ich habe ebenfalls stets gerade Auslöschung beobachtet S auch O Lehmann, Mol-Physik, I, 298, 307, 340, 381, 682, II, 542

⁷⁷⁵ H Meyer, O A 641, 769

halt man Resorcinphthalein (Fluorescein), das bekanntlich in alkalischer Lösung intensiv gelbgrün fluoresciert und infolgedessen — namentlich bei Zuhilfenahme des Ultramikroskops — den Nachweis von sehr kleinen Mengen erlaubt⁷⁷⁶ (Benzo-) Chinon (mit Benzol und etwas Alkohol) liefert ein Chinhydron, das rechtwinkelige Tafeln bildet und kraftigen Pleochroismus (gelb-rot) zeigt⁷⁷⁷

8 Hydrochinon Lange hexagonale Stäbchen (mit gerader Auslöschung) oder monokline Blattchen Sublimiert in einer labilen Modifikation, welche dünne Blattchen mit einem spitzen Winkel von 42° bildet Aus Wasser erhält man die stabile Modifikation in Nadeln⁷⁷⁸ Charakteristisch ist die Überführung in Chinhydrone, die durch Zusatz von Chinon, Alkohol und Benzol leicht gelingt, ihr Pleochroismus läßt sich wie folgt angeben Benzochinon braun-schwarz, α -Naphthochinon blaßgelb-rot Oxydationsmittel liefern je nach dem Grade der Einwirkung entweder Chinhydron oder Chinon

9 Pyrogallol Feine Blattchen, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich Brechungsindices 1,72 und 1,49⁷⁷⁹ Die alkalische Lösung bräunt sich sehr schnell unter Absorption von Sauerstoff Die wässrige Lösung wird durch oxydierten Eisenvitriol blauschwarz gefärbt Das Chinhydron mit Benzochinon bildet kleine Stäbchen, Pleochroismus schwarz-gelb⁷⁸⁰

10 Phloroglucin färbt ein mit Salzsäure benetztes Fichtenspanchen intensiv violett Durch gelindes Erwärmen kann man die Reaktion sehr beschleunigen (Behrens), sie ist charakteristisch und empfindlich und läßt weitere Reaktionen, z B die Bildung schöner Chinhydrone entbehlich erscheinen Die botanische Mikrochemie benutzt eine Lösung von Vanillin, absolutem Alkohol, Wasser und konzentrierter Salzsäure (0,005 g 0,5 g 0,5 cm³ 3,0 cm³), man erhält damit eine hellrote, später violett werdende Färbung⁷⁸¹

Anhang Chinone 1 (Para-)Benzochinon a) Bildet gelbe, meist kleine Stäbchen, die sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen und einen charakteristischen kratzenden Geruch besitzen Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sublimierbar, färbt die Haut gelbbraun

b) Zu weiterer Charakteristik dienen die im vorigen Abschnitt besprochenen Chinhydrone, von welchen die mit Pyrogallol-Resorcin (und β -Naphthol) entstehenden von Behrens besonders empfohlen

⁷⁷⁶ Vgl. jedoch S 71, 16

⁷⁷⁷ Die Reaktionen gelten nur für die reinen Präparate Ein Gemisch von Hydrochinon und Resorcin gibt mit Benzochinon blaue Kristalle Behrens, Fr 42 (1903) 147

⁷⁷⁸ O Lehmann, Z f Kristallogr 1, 44, 127

⁷⁷⁹ Bolland, l c

⁷⁸⁰ Behrens, l c

⁷⁸¹ Lindt, s Schneider-Zimmermann 265, und Richters Referat S 225 Über Vorsichtsmaßregeln v C G Schwalbe, Z ang Ch 31 (1918) 54

werden Ebenso bildet salzsaures o-Phenylendiamin eine in schiefwinkelnigen Prismen krystallisierende Verbindung mit deutlichem Pleochroismus (10tbraun-schwarzbraun) Bei Ausführung der Reaktion arbeitet man in wässriger Lösung und setze ein Kornchen Natriumacetat zu, um die freierwerdende Salzsäure abzustumpfen⁷⁸² Reduktionsmittel, z B Schwefelwasserstoff, liefern je nach der Menge Hydrochinon oder Chinhydron

2 Chloranil, Tetrachlorchinon Gelbe Rauten und Tafelchen von kraftiger Polarisatlon Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Äther oder Benzol Sublimiert ohne zu schmelzen Kalilauge lost es mit Purpurfarbe und bildet das Salz $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$, das in pleochroitischen Nadeln krystallisiert Charakteristisch ist die Reaktion mit Dimethylanilin (s S 235)

§ 70. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone⁷⁸³.

Alkohole Benzylalkohol ist durch Umwandlung in Aldehyd und Säure zu charakterisieren Man verwendet das § 56 angegebene Oxydationsgemisch

Aldehyde. Die allgemeinen Kennzeichen decken sich wesentlich mit den in der Fettreihe angegebenen (vgl § 57), doch treten Krystallfällungen in der aromatischen Reihe im allgemeinen bekanntlich leichter ein Zum Nitrieren benutzt man Salpetersäure vom sp G 1,5 (Benzaldehyd, Zimtaldehyd), seltener solche von 1,2 (Vanillin) p-Nitrophenylhydrazin ist auch in der aromatischen Reihe ein vorzügliches Reagens

1 Benzaldehyd a) Farbloses Öl von angenehmem Bittermandelgeruch In 300 T Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig

b) Das Phenylhydrazon ist aus wässrig-alkoholischer Lösung zu erhalten und bildet gelbe Nadeln und schmale, längliche Blättchen, die unter 34° ausloschen⁷⁸⁴

c) Semicarbazid gibt farblose, schiefwinkelige Stäbchen, welche gerade Ausloschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung zeigen

d) Beim Erhitzen mit wasserfreiem Chlorzink und Dimethylanilin auf 100° findet Kondensation zu Leukomalachitgrün statt, dasselbe wird erkannt, indem man mit verdünnter Salzsäure aufnimmt und mit einer Spur Bleisuperoxyd zu Malachitgrün oxydiert

e) Über Mikrobestimmung von Chlor und Schwefel in Benzaldehyd s O. Wagners Abhandlung⁷⁸⁴

2 Vanillin⁷⁸⁵ bildet farblose monokline Prismen, wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Benzol Reagiert sauer, zerlegt Carbonate, sublimiert leicht Von sehr charakteristischem

⁷⁸² Behrens, Fr 43 (1904) 341

⁷⁸³ Vgl Behrens, Chem-Ztg 1902, 1125, 1152, 1903, 1105

⁷⁸⁴ Vgl Praktikum 149 ^{784a} Z angew Chem 38 (1925) 1068

⁷⁸⁵ Behrens, Chem-Ztg 1902, 1127

Geruch Eisenchlorid gibt eine blaue Färbung, erwärmt man das Gemisch, so entstehen farblose Nadeln und Sterne von Dehydrovanillin, das sich aber oft erst nach langer Zeit abscheidet, da es gerne übersättigte Lösungen bildet.⁷⁸⁶ Das Vanillin ist durch viele Färbungsreaktionen ausgezeichnet. Molisch bevorzugt eine 4%ige Lösung von Orcin⁷⁸⁷, benetzt man Vanillin damit und fügt konzentrierte Schwefelsäure zu, so entsteht eine lebhaft rote Färbung. Vanillinkristalle werden durch Metadiamidobenzol gelb und durch Molischs Coniferinreagens⁷⁸⁸ karminrot — Das Semicarbazon kristallisiert leicht.

Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, daß sie, wie bekannt, alkalische Silberlösung usw. nicht reduzieren.

3 Acetophenon a) Farblose Kristallblätter, die bei Sommerwärme schmelzen und dann leicht flüssig bleiben. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, von angenehmem Geruch.

b) Bromsalzsaure erzeugt farblose Nadeln und Sterne.

c) Pikrinsäure liefert eine gut kristallisierende Verbindung. Man bringt das Reagens in Substanz in den zu prüfenden Tropfen und erhält oft schon in wenigen Minuten, meist erst nach längerer Zeit, kurze Prismen mit dachformigen Endflächen. Schiefe Auslöschung. Unter dem Mikroskop farblos, in größeren Mengen hell gelblich.

d) Das Semicarbazon bildet Nadeln, das Hydrazon Weidenblätter. Da das letztere mitunter schwer kristallisiert, verfährt man etwa folgendermaßen: Die Substanz wird in 50%iger Essigsäure gelöst und Phenylhydrazin (Base) hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Acetophenon wird sofort oder nach einer Weile eine Tropfentfällung entstehen. Man mischt nun daneben Acetophenon mit Phenylhydrazin und Essigsäure, dampft zur Trockne ab und reibt den Rückstand mit einem Glasstäbchen bis er trüb wird, d. h. kristallisiert. Mit dieser Probe wird die andere gemischt, worauf sich (Mikroskop) die Tropfen in Kristalle verwandeln.

e) Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu einem Gemisch von Benzoesäure und Benzoylameisensäure.⁷⁸⁹

§ 71. Aromatische Säuren und ihre Derivate.

Die aromatischen Säuren bieten bei ihrem eminenten Kristallisationsvermögen eine Reihe schöner Merkmale für die Mikrochemie, viele Säuren können z. B. sublimiert werden. Sind

⁷⁸⁶ Behrens, Mikrochem. Technik S. 54.

⁷⁸⁷ Molisch, Mikrochem. d. Pflanze (1921) 161.

⁷⁸⁸ Eine 20%ige Thymollosung in abs. Alkohol wird so lange mit Wasser verdünnt, als die Flüssigkeit klar bleibt, d. h. kein Thymol ausfällt. Hierauf wird Kaliumchlorat im Überschuß hinzugesetzt, mehrere Stunden stehen gelassen und filtriert. l. c. 189.

⁷⁸⁹ Behrens, l. c.

die so erhaltenen Krystalle unscheinbar, so gewinnen sie oft beim Anhauchen oder Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Durch starke Säuren abgeschieden, erleiden sie mitunter nach kurzer Zeit charakteristische Umwandlungen (Salicylsäure, Protocatechusäure). Von den zur Kennzeichnung benutzten Verbindungen stehen die Silbersalze oben an, wir erwähnen die der Benzoe-, Anthranil-, Hippur-, Phthal- und Cinchoninsäure. Als Neutralisationsmittel kann Natriumacetat gute Dienste leisten. Auch Doppelsalze werden verwendet, wie nikotinsaures Silbermagnesium, chinolinsaures Silbercalcium, carbocinchomeronsaures Silbermagnesium. Charakteristische Kupfersalze liefern u. a. Anthranil-, Picolin-, Chinolin- und Cinchoninsäure.

Krystallisierte Thallo-salze erhielt Behrens bei Cumar-, Terephthal-, Pyromellith-, Mellith- und Pyridin-pentacarbonsäure, wovon sich die letztere wieder besonders geeignet zur Bildung von Doppelverbindungen erwies.

Bei solchen Säuren, die auch basische Eigenschaften zeigen, leisten die Chloro- und Jodoplatinate gute Dienste, daneben noch Quecksilber- und Goldverbindungen.

1 Benzoessäure a) Bildet, mittels Mineralsäuren aus den Salzen abgeschieden, dünne, rektanguläre oder quadratische Tafelchen, die dem monoklinen System angehören. Oft erscheinen diagonal verlaufende Rippen, auch feder- und steinartige Gebilde kommen vor. Sie lösen sich, flach am Objektträger liegend, in keiner Richtung völlig auf.⁷⁹⁰ Brechungsindices 1,62 und 1,645.⁷⁹¹ Das Sublimat bildet gefiederte Büschel. Benzoessäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und erteilt ihnen einen eigentümlichen, kratzenden Geruch. Dünne Beschläge verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden.⁷⁹²

b) Silberbenzoat entsteht in den Lösungen der freien Säure auf Zusatz von Silbernitrat und Natriumacetat. Vorwiegend kurze Nadeln. Aus ammoniakalischer Lösung erhält man farblose Blätter und Grashalme, auch feine Haare, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können.⁷⁹³

2 Benzoessäureanhydrid sublimiert leicht, das unscheinbare Sublimat bildet bei langem Kochen mit Wasser Benzoessäure. Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink liefert Malachitgrün.

3 Benzamid krystallisiert aus heißem Wasser leicht in sehr dünnen, rechteckig umgrenzten Blättern, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung zeigen. Von den

⁷⁹⁰ Haushofer, 71

⁷⁹¹ Bolland, 1 c

⁷⁹² Nestler, Z f w Mikroskopie XXVI, 151. An charakteristischen Mikroreaktionen der Benzoessäure fehlt es wohl noch, gelegentlich kann die Überführung in Dinitrobenzoessäure nach Mohler (s u a Philippe, C 1912, I, 288) verwertet werden.

⁷⁹³ Haushofer, 72, Behrens-Kley, O A 365

Reaktionen des Benzamids sind gewiß viele zum mikrochemischen Nachweis geeignet. Kocht man z. B. mit gelbem Quecksilberoxyd, so entstehen die Nadeln der Dessaignesschen Verbindung $(C_7H_6NO)_2Hg$ #

4 Hippursäure⁷⁹⁴ bildet farblose rhombische Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind. Brechungsindices 1,60, 1,67⁷⁹⁵. Löslich in Essigäther. Aus den Salzen ist sie mittels Chlorwasserstoff abzuscheiden. Bei raschem Erhitzen kann sie auch sublimiert werden. Die Formen sind mannigfaltig, am häufigsten erscheinen (aus heißem Wasser) lange Leisten mit einem spitzen Winkel von 57° . Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung. Das Silbersalz, aus Saure, Silbernitrat und Ammoniak zu erhalten, bildet haarfeine, oft zu Büscheln gruppierte Nadeln, das Brucinsalz sechsseitige Blätter (aus Wasser), das Chininsalz kugelige Aggregate⁷⁹⁶.

5 Anthranilsäure ist durch ihre Sublimierbarkeit, ferner durch ein gut krystallisierendes Silber- und Kupfersalz ausgezeichnet⁷⁹⁷.

6 Zimtsäure. Krystallisiert in monoklinen Prismen, welche sich in heißem Wasser, Alkohol und Äther lösen. Das unscheinbare Sublimat ist aus heißem Wasser umzukrystallisieren. Man erhält gegabelte Blättchen und kleine Rechtecke⁷⁹⁸, auch Rauten und langliche Sechsecke. Aus der geschmolzenen Säure erhielt O. Lehmann⁷⁹⁹ zunächst eine labile Nadelform, welche sich bald in die stabile Blätterform verwandelte. Lost man Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff und fügt Brom hinzu, so krystallisiert das „Dibromid“ aus prächtiger Blätterbüschel, die Individuen meist von rhomboidalem Umriss mit schiefer Auslöschung und einem spitzen Winkel von etwa 27° . Der Versuch wird in einer zugegeschmolzenen Capillare oder im verkorkten Spitzrohrchen ausgeführt. Tunmann⁸⁰⁰ rauchert die auf den Objektträger sublimierte Zimtsäure $\frac{1}{2}$ Stunde mit Bromdampf, fügt dann Schwefelkohlenstoff zu, bedeckt mit dem Deckglas und läßt krystallisieren.

7 o-Nitrozimtsäure bildet feine Nadeln unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol. Sublimierbar⁸⁰¹. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Stehen oder gelindem Erwärmen blau. Die Säure kann mittels Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung durch Erhitzen auf dem Wasserbad zu o-Amidozimtsäure reduziert werden. Man zentrifugiert, zieht mittels einer capillaren Pipette ab, säuert an und versetzt mit einem Überschuß von Alkohol. prächtiger blaugrüner Fluoreszenz.

⁷⁹⁴ Behrens-Kley, O. A. 372

⁷⁹⁵ Bolland, l. c.

⁷⁹⁶ Emil Fischer, B. 32 (1899) 2470

⁷⁹⁷ Behrens-Kley, O. A. 366, über das Bariumsalz v. Haushofer

Z. f. Krystallogr. 1, 503

⁷⁹⁸ Behrens-Kley, O. A. 387

⁷⁹⁹ Mol.-Physik I, 208, 377

⁸⁰⁰ Pflanzenmikrochemie (Berlin 1913) S. 212, daselbst Abbildung von Zimtsäure- und Zimtsäurebromidkrystallen

⁸⁰¹ Behrens-Kley, O. A. 388

8 Salicylsäure a) Farblose Nadeln, schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform Brechungsindices 1,55, 1,75 Schiefe Auslöschung (etwa 38°)⁸⁰² Aus der konzentrierten weingeistigen Lösung mittels Wasser fallbar Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen zu einem ziemlich charakteristischen Beschlag Aus den Salzen durch stärkere Säuren, z B Essigsäure, abgeschieden, bildet sie in der Regel zuerst Nadelbuschel, welche nach kurzer Zeit in charakteristischer Weise in kurze dicke Prismen übergehen⁸⁰³

b) Erhitzen mit Natronkalk liefert Phenol

c) Eisenchlorid, zur Lösung oder zu den Krystallen hinzugefügt, gibt eine violette Färbung, die Reaktion erfordert die Abwesenheit von stärkeren Säuren, Salicylate liefern die Färbung ebenfalls, man hat also bei vorsichtigem Neutralisieren saurer Lösungen genügenden Spielraum⁸⁰³ Die Reaktion kann zur colorimetrischen Bestimmung dienen^{803 a}

9 Paraoxybenzoesäure bildet monokline Prismen, welche 1 Mol Krystallwasser enthalten, sie ist evtl durch Reaktion b), die auch ohne Natronkalk eintritt, und das Ausbleiben von c) zu erkennen Unlöslich in Chloroform

10 Tyrosin a) Asbestartige Nadeln, die oft zu Büscheln vereinigt sind, gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen, zum Umkrystallisieren dient heißes Wasser In Alkohol und Äther schwer, in Ammoniak und Salzsäure ziemlich leicht löslich Linksdrehend ($[\alpha]_D = -8^\circ$ bis -9°)

b) Mit einer möglichst neutralen Lösung von Mercurinitrat entsteht beim Kochen ein gelblich-weißer Niederschlag, wird zu demselben tropfenweise eine Mischung von 20 cm³ Wasser mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure gebracht und nach Zusatz eines jeden Tropfens aufgeköcht, so färbt sich der Niederschlag dunkelrot (R Hoffmann, L Meyer⁸⁰⁴) Er ist im auffallenden Licht zu prüfen Dieselbe Reaktion erhält man unmittelbar bei Anwendung von Millonschem Reagens

c) Bringt man 3—5 Tropfen einer Lösung von 5 cm³ Acetaldehyd in 10 cm³ Alkohol zu 2 cm³ Schwefelsäure und gibt dazu 1—2 Tropfen Tyrosinlösung, so entsteht Johannisbeerfärbung (Deniges⁸⁰⁵), $\frac{1}{100}$ mg ist so nachweisbar

d) Abdampfen mit Salpetersäure erzeugt einen gelben Fleck, der sich mit Natronlauge rotgelb färbt (Leitgeb⁸⁰⁶)

e) Zur quantitativen Bestimmung sind colorimetrische Methoden vorgeschlagen worden^{806 a}

⁸⁰² Bolland l c gibt 28° an, wahrscheinlich Druckfehler, ich habe bei wiederholten Ablesungen $36-44^\circ$ beobachtet

⁸⁰³ Über den Einfluß von Lösungsmitteln und von dritten Stoffen vgl Beilsteins Handb

^{803 a} Fresenius u Grunhut, Fr 60 (1921) 257, daselbst weitere Literatur

⁸⁰⁴ A 87 (1853) 124, 132 (1864) 157, S auch Richters Referat S 228

⁸⁰⁵ Beilsteins Handb

⁸⁰⁶ Schneider-Zimmermann, Mikrotechnik, 197

^{806 a} Vgl jedoch O Furth, Biochem Z 146 (1924) 259

11 Mandelsäure a) Große, rhombische Krystalle, in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Aus mikrochemischen Proben wird man teils Tafelchen von quadratischem Umriss, welche diagonal auslöschten, erhalten, teils kugelige Aggregate. Beim Erstarren der geschmolzenen Säure erhielt O. Lehmann⁸⁰⁷ rhombisch umgrenzte Blattchen, die bei fortschreitender Abkühlung schöne Sphärolithe bildeten. Bei darauffolgendem Erwärmen erschien die stabile Modifikation in Nadeln und zehrte die ersterwähnte Form auf.

b) Löst man in Ammoniak, vertreibt den Überschuss durch Erwärmen und setzt ein Kornchen Silbernitrat zu, so entstehen lanzettartige Blätter, welche das Reagens stachelig umgeben und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen.

12 Protocatechusaure⁸⁰⁸ a) Farblose, glänzende Blattchen, die sich beim Aufbewahren braunen, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Sublimat sind mit Wasser zu erwärmen. Wird die Lösung eines Salzes mit einer stärkeren Säure versetzt, so erhält man eine Abscheidung von Nadeln mit annähernd gerader Endfläche, dieselben verwandeln sich nach einiger Zeit in ziemlich charakteristischer Weise in Tafeln oder andere Nadeln⁸⁰⁹. Erstere besitzen nach Behrens einen spitzen Winkel von 70° und einen Auslöschungswinkel von 37° , letztere nach O. Lehmann eine Endfläche, die mit der Nadelkante einen Winkel von 55° einschließt.

b) Eisenchlorid gibt mit der freien Säure eine dunkelgrüne Färbung, durch vorsichtigen Zusatz von alkalischen Mitteln (Behrens empfiehlt Staubchen von Atzkalk) geht die Farbe in rot und blau über.

c) Beim Umkrystallisieren aus einer Lösung von Methylenblau erscheint die Protocatechusaure in pleochroitischen Krystallen (farblos-blau) O. Lehmann).

13 Gallussäure a) feine, seidenglanzende Nadeln oder trikline Säulen, häufig zu Büscheln gruppiert, leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich, schwer in Äther. Brechungsindices 1,49, 1,69⁸¹⁰.

b) Oxydiert sich leicht und reduziert z. B. ein Gemisch von Eisenchlorid und rotem Blutlaugensalz. Beim Erhitzen sublimiert teils unzersetzte Gallussäure, teils findet Zersetzung in Kohlendioxid und Pyrogallol statt. Die Spaltung ist vollständig, wenn man ein Gemisch mit Natriumkalk anwendet. Beim Salzen (Unterschied von Gerbsäure) Eisenchlorid bildet einen blauschwarzen, nicht krystallinischen Niederschlag, der sich im überschüssigen Reagens mit grüner Farbe löst.

c) Das Blei- und das Silbersalz können aus essigsaurer Lösung in Krystallen erhalten werden. Ersteres in gelben Kugeln, letzteres nach Zusatz von Natriumacetat in Nadelbüscheln⁸¹¹.

⁸⁰⁷ Mol-Physik I, 207, 387. ⁸⁰⁸ Behrens-Kley, O. A. 379.

⁸⁰⁹ Lehmann, Mol-Physik I, 73. ⁸¹⁰ Bolland, l. c.

⁸¹¹ Behrens-Kley, O. A. 381.

d) Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure liefert Rufigallussaure, braunrote, sublimierbare Krystalle, in Alkalien indigoblau loslich ⁸¹²

14 Cumarin a) Wird in schonen Krystallen erhalten, wenn man es in Natronlauge lost und mit Essigsäure ⁸¹³ fällt. Zuerst bilden sich lange Spieße, später quergestreifte Prismen, welche in der Längsrichtung Subtraktionsfarbe, weiters einen Auslöschungswinkel von 10^0 aufweisen. Sublimierbar (Nestler ⁸¹⁴). Von charakteristischem Heugeruch.

b) Jod gibt eine krystallisierte Verbindung ⁸¹⁵ (Senft). Man versetzt die heiß gesättigte Cumarinlösung mit Jodtinktur, es entstehen erst Tropfen, dann lange Nadelbuschel von schmutzig-violetter Farbe.

c) Erhitzen mit alkoholischer Lauge liefert cumarsaures Salz, erkennbar an der gelben Farbe der Lösung und an deren magrünen Fluoreszenz. Man bringt die Probe z. B. ins Spitzrohrchen, fügt eine Spur Atznatron und einen Tropfen Weingeist hinzu, verschließt mit einem Kork und erhitzt ein bis zwei Minuten im siedenden Wasserbad. Sehr empfindlich. Durch Zusatz von Thallonitrat und Essigsäure erhielt Behrens ein in Kreuzen krystallisierendes Salz, dessen Individuen etwa an Turksabel erinnern. — Die Cumarsäurekrystalle zeigen nach Bolland ⁸¹⁶ gerade Auslöschung und die Brechungsindices 1,56 und 1,95.

15 o-Phthalsäure a) Rhombische Krystalle, häufig von rechteckigem Umriss, die sich in kaltem Wasser wenig lösen, leicht in heißem, ebenso in Alkohol und Äther unlöslich in Chloroform (Unterschied von Benzoesäure). Beim Sublimationsversuch erhält man in der Regel zweierlei Krystalle, nämlich winzige Prismen (Phthalsäure?) und das Anhydrid (s. u.). Über das Verhalten der geschmolzenen Säure beim Abkühlen und über Krystallisation aus Terpentinal u. a. siehe O. Lehmann ⁸¹⁷.

b) Glühen mit überschüssigem Kalk liefert Benzol.

c) Beim Umkrystallisieren aus MethylorangeLösung erscheinen pleochroitische (bläßrot-dunkelrote) Formen (O. Lehmann).

d) Von den Salzen der Phthalsäure ist zunächst die Zinkthalliumverbindung charakteristisch (s. S. 167).

e) Weiters liefert Behandlung mit Silbernitrat und Natriumacetat Sterne und Rosetten des Silbersalzes ⁸¹⁸.

f) Erhitzen mit Anilin im offenen Röhrchen liefert Phthalanil, man krystallisiert aus heißem Weingeist um und erhält

⁸¹² Mayrhofer, Az 219. Dasselbst noch andere Reaktionen.

⁸¹³ Behrens-Kley, O. A. 389.

⁸¹⁴ Richters Referat S. 241.

⁸¹⁵ Molisch, Mikrochem. d. Pflanzen (1921) 155.

⁸¹⁶ l. c.

⁸¹⁷ Mol-Physik I, 203, 303, 308, 340, 382.

⁸¹⁸ Behrens-Kley, O. A. 390.

lange Nadeln, welche gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen

16 Phthalsäureanhydrid bildet prächtige, lange Nadeln, die einen Auslöschungswinkel von 80° aufweisen⁸¹⁸ und sich in Berührung mit Wasser wohl etwas lösen, sonst aber in absehbarer Zeit kaum verändern⁸¹⁹. Beim Erhitzen mit Resorcin erhält man Fluorescein (s. S. 240). Es ist zu beachten, daß auch andere Substanzen beim Erhitzen mit Resorcin Fluoresceine geben: zunächst die Anhydride anderer, Dicarbonsäuren, dann aber auch z. B. Citronensäure, Weinsäure, Glycerin, Traubenzucker u. a. Selbst Resorcin allein bildet beim Erhitzen mit Chlorzink auf 140° einen Stoff, der sich gegenüber Alkalien und Licht wie Fluorescein verhält⁸²⁰.

17 Isophthalsäure bildet lange, haarfeine Nadeln (aus heißem Wasser), welche schiefe Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung zeigen⁸²¹. Beim Erhitzen mit Anilin erhält man kein Anilid. Gibt ein leichtlösliches Bariumsalz. Sublimiert unzersetzt nach vorhergehendem Schmelzen.

18 Terephthalsäure krystallisiert an d. Objektträger aus heißem Wasser nur undeutlich⁸²¹, sublimiert, ohne vorher zu schmelzen und bildet ein schwer lösliches Bariumsalz. Beim Erhitzen mit Anilin wird kein Anilid erhalten.

Über die Trennung der Phthalsäuren siehe Behrens⁸²², ebenso über terephthalsaures Thallium.

19 Mellithsäure a) Seidenglanzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol, Äther leichtlöslich und chemisch teilweise recht indifferent sind.

b) Charakteristisch ist das Caesiumsalz⁸²³. Man erhält es aus dem Ammonsalz durch Zusatz von Caesiumchlorid und Essigsäure und krystallisiert es notigendfalls aus heißem Wasser um farblose Rauten, Sechsecke und Pyramiden des rhombischen Systems.

c) Von den zahlreichen Doppel-salzen⁸²⁴ erwähnen wir die Thallium-Kupferverbindung, welche dünne blaßgrüne rhomboidale Täfelchen mit einem spitzen Winkel von 68° bildet. Sie werden leicht erhalten, wenn man in die (nicht zu konzentrierte) Lösung von mellithsaurem Ammonium je ein Körnchen Thallionitrat und Kupfersulfat bringt.

d) Durch die trockene Destillation erhält man ein Sublimat von Pyromellithsäure, bei rascher Kondensation (auf dem Objektträger) ist es unscheinbar, im Röhrchen kann man kleine glänzende Rauten bekommen. Der Beschlag löst sich leicht in Ammoniak und bildet auf Zusatz von einem Körnchen Silbernitrat ein in kleinen Warzen krystallisierendes Salz.

§ 72. Terpene und Campher.

1 Dipenten⁸²⁵, inaktives Limonen. Flüssigkeit von citronenartigem Geruch, welche bei $175-176^\circ$ siedet. Brechungs-exponent $n_D = 1,473$.

⁸¹⁹ Über eine gegenteilige Angabe vgl. Behrens l. c. Nach meinen Beobachtungen erfolgt die Umwandlung in Phthalsäure in einem Wassertropfen zwischen Objektträger und Deckglas (Vaselinverschluss) nach Tagen.

⁸²⁰ H. Meyer, O. A. 769. ⁸²¹ Behrens-Kley, O. A. 391, 392.

⁸²² l. c. ⁸²³ Behrens-Kley, O. A. 399.

⁸²⁴ Behrens-Kley l. c. ⁸²⁵ Vgl. Beilsteins Handbuch.

Versetzt man mit etwa der 20fachen Menge Eisessig und ein wenig konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht lebhafte Gelb- bis Braunfärbung. Die Überführung ins Tetrabromid gelingt leicht mit sehr kleinen Substanzmengen: man löst etwa einen Teil Limonen in 8 Teilen eines Gemisches von Alkohol und Äther, kühlt mit Eis und läßt Bromdampf hinzufließen. Die Verbindung scheidet sich bald aus, durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Büschel rhombischer Blätter.

2 Menthol Krystalle, welche bei 42° schmelzen, Siedepunkt 213° . Wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Äther. Von erfrischendem Pfefferminzgeruch. Beim Sublimationsversuch erhält man (unter großem Verlust) Tropfchen, die meist undeutlich krystallinisch erstarren, beim Impfen aber auch schöne Nadelbüschel liefern.⁸²⁶ Linksdrehend $[\alpha]_D = -59,6^{\circ}$. Für eine 10%ige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -51,0$ bei 18° und für eine 5%ige $[\alpha]_D = -49,4$ bei 22° .

3 Pinen Hauptbestandteil des Terpentins, dem folgende Eigenschaften zukommen. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Siedepunkt etwa 160° , sp G 0,86—0,89. Linksdrehend $[\alpha]_D = -43,4^{\circ}$. Brechungsexponent für gelbes Licht = 1,470. Absorptionsspektrum kaum charakteristisch.⁸²⁷

Beim Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ Pikrinsäure erhält man ein Pikrat, das aus Alkohol in Tafeln krystallisiert⁸²⁸, sich aber zum mikrochemischen Nachweis kaum eignet.

4 Borneol Weiche Krystalle, die bei 204° schmelzen und fast wie Japancampher riechen, Siedepunkt 212° . Sublimiert schon lange vor dem Schmelzen in Blättern, die hier und da sechsseitigen Umriß erkennen lassen und keine bemerkenswerten Polarisationserscheinungen zeigen. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Wird die Lösung in Ligroin mit Brom versetzt, so krystallisieren flache Nadeln aus, die deutlichen Pleochroismus (farblos-gelb), gerade Auslöschung und sehr lebhafte Polarisationsfarben zeigen und jedenfalls das Wallachsche unbeständige Bromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ darstellen. Borneol bildet mit Ferricyanwasserstoffsäure⁸²⁹ eine in Nadeln krystallisierende Verbindung. Die Darstellung gelingt am besten nach der Baeyerschen Vorschrift, d. h. durch Schütteln der Säurelösung mit einer Lösung von Borneol in Benzol im Spitzrohrchen. Beim Arbeiten auf dem Objektträger kann man die Probe in einem recht kleinen Tropfen Benzol lösen, hernach die Säurelösung hinzufügen und mit einem Deckglas bedecken. Die Nadeln fallen hierbei aber leicht sehr klein aus.

⁸²⁶ Über den Polymorphismus vgl. Beilstein, 4. Aufl., VI, 29 und F. E. Wright, C 1918, I, 23.

⁸²⁷ Vgl. Kayser, Spektroskopie III, 565.

⁸²⁸ Beilsteins Handb.

⁸²⁹ Man benutzt das Rezept v. Baeyers, d. h. man mengt 2 Teile Ferricyankalium, 5 Teile Wasser, 6 Teile konz. Salzsäure und läßt das Gemisch stehen, bis es keine Krystalle mehr absetzt. B 34 (1901) 2687.

5 Japancampher, gewohnl Campher Weiche, glänzende Krystalle⁸³⁰ von charakteristischem Geruch Schmelzpunkt 175°, Siedepunkt 204° Sublimat unscheinbar, sehr flüchtig

Kleine Stückchen tanzen lebhaft, wenn man sie auf Wasser bringt, (ein Verhalten, das aber auch anderen Stoffen, z B Menthol, Borneol, ferner butters Barium und verwandten Salzen zukommt) Die Lösung in Ligroin gibt, mit Brom versetzt, zwar ebenfalls eine Fällung, doch unterscheidet sich dieselbe durch ihr Aussehen (kaum krystallinisch) und ihre außerordentliche Flüchtigkeit und Unbeständigkeit von der oben erwähnten Verbindung des Borneols⁸³¹

§ 73. Diphenylgruppe.

1 Diphenyl a) Bildet beim Sublimieren teils einen unscheinbaren Anflug, teils kleine Tafelchen, die durch Zusatz von Alkohol leicht in Lösung zu bringen sind Nach dem Eindunsten bleibt der Kohlenwasserstoff in rhomboidalen und sechseitigen Blättern zurück, die ersteren zeigen einen spitzen Winkel von etwa 54°, gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung Schmelzpunkt 70,5° Blutengeruch Kochen mit gewöhnlicher Chromsauremischung (S 203) hat keinen Erfolg, wohl aber erhält man mittels Chromsaure und Eisessig Benzoesaure Sie kann z B isoliert werden, indem man mit Wasser verdünnt, etwa ausgeschiedenes Diphenyl abzentrifugiert und dann mit Ather auszieht Durch Lösen in Lauge und Fallen mit Saure oder Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden die bekannten Formen erhalten

b) Überführung in Benzidin Man nitriert durch Erwärmen mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersaure unter Zusatz von etwas Schwefelsaure, verdünnt mit Wasser, zentrifugiert, zieht mit wenig heißem Weingeist Isodinitrodiphenyl aus und krystallisiert den Rückstand aus viel heißem Weingeist um Bei wenig Substanz wird bloß mit einem Tropfen Weingeist aufgeköcht Das erhaltene pp-Dinitrodiphenyl bildet feine gelbliche Nadeln sie zeigen sehr starke Polarisation, gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung Zur Reduktion versetzt man mit Zinn und Salzsäure und weist hierauf das Benzidin nach wie im folgenden angegeben wird

2 Benzidin a) Farblose Blattchen, in Wasser sehr schwer löslich, löslich in Alkohol und Ather Salzsäure bildet zwei Chlor-

⁸³⁰ S auch O Lehmann, Mol-Physik, I, 329, 503 505

⁸³¹ Lost man Campher in Eisessig, fugt salz Semicarbazid und Natriumacetat und endlich vorsichtig so viel Wasser hinzu daß eine klare Lösung entsteht, so krystallisieren nach einer Weile prächtige flache Nadeln aus Sie zeigen geringe Löslichkeit in Wasser, Petroläther und Chloroform loschen zwischen gekreuzten Nicols gerade aus und weisen Additionsfarbe in der Längsrichtung auf Anscheinend liegt das Tiemannsche Semicarbazon vor, nur beobachtete ich konstant den Schmelzpunkt 218° anstatt 236—238° Vgl B 28 (1895) 2192

hydrate das eine (mit 2 HCl) entsteht aus der Base und wenig konzentrierter Salzsäure, das andere scheidet sich evtl bei Zusatz von Wasser (in Nadeln) ab

b) Das Sulfat ist sehr schwer löslich und fällt aus der Lösung der Chlorhydrate bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zunächst in Nadeln und Nadelbüscheln aus. Aus viel heißem Wasser kann es umkristallisiert werden und bildet dann dünne Blätter von rechteckigem, trapezformigem Umriß usw. Auch X-Formen, die an Ammoniummagnesiumphosphat erinnern, kommen vor⁸³². Im allgemeinen scheinen mir die Löslichkeitsverhältnisse charakteristischer als die Gestalten.

c) Überchlorsäure (kaufl. 40%) erzeugt prächtige Nadeln, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung aufweisen.

d) Über das „Benzidinblau“ vgl. S. 166. Rotes Blutlaugensalz erzeugt mit essigsaurer Benzidinlösung gleichfalls kleine, blaue Rauten und Sternchen (Behrens)⁸³³. Empfindlich und charakteristisch.

e) Zur Überführung in Kongorot diazotiert man etwa das Chlorhydrat mit Nitrit, versetzt hierauf mit 1,4-Naphthylaminsulfosäure (Naphthionsäure) und läßt eine Weile stehen. Die Probe wird rot und färbt Baumwolle. Man wäscht durch Einlegen in einen Tropfen Wasser, saugt ab und setzt hierauf verdünnte Salzsäure zu, welche Blaufärbung hervorruft. Der Versuch erfordert sorgfältige Dosierung der Reagenzien.

§ 74. Diphenylmethangruppe und Triphenylmethangruppe.

1. Diphenylmethan bildet prismatische Krystalle, die schon bei 26—27°⁰ schmelzen und leicht flüssig bleiben, auf dem Objektträger erstarrte Tropfen zeigen strahliges, krystallinisches Gefüge, die Individuen weisen gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung auf. Erhitzen mit Chromsäuremischung (im zugeschmolzenen Kugelföhrchen, siehe S. 232) liefert

2. Benzophenon a) Bildet in der stabilen Modifikation farblose Prismen des rhombischen Systems, welche sich beim Erhitzen unzersetzt verflüchtigen und (meist) zu Tropfchen kondensieren, die lange überschmolzen bleiben. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Phenylhydrazin liefert Tropfchen, die sehr langsam, oft erst nach vielen Stunden, in Rauten, Kreuzen und H-Formen kristallisieren⁸³⁴. Man impft deshalb die trägliche Probe mit der Vergleichsprobe. Vgl. Acetophenon, S. 243.

3. Triphenylmethan a) Glänzende, dünne Blätter. In heißem Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich. Aus ersterem erhält man kurze Stäbchen, welche gerade Auslöschung besitzen und in der Längsrichtung Subtraktionsfarbe zeigen. Hemimorph (O. Lehmann). Auch rechtwinkelige Dendriten. Beim Subli-

⁸³² Behrens-Kley, O. A. 138

⁸³³ Fr. 43 (1904) 342

⁸³⁴ Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1152

mationsversuch ergeben sich Tropfchen, die nach einer Weile erstarren. Bildet übrigens verschiedene Modifikationen, z B entsteht beim Erstarren aus dem Schmelzfluß zuerst eine labile Form⁸³⁵

b) Umwandlung in Pararosanilin⁸³⁶ Man lost in rauchender Salpetersäure, versetzt nach gutem Durchmischen im Spitzrohrchen mit Wasser, wodurch sich das Nitroprodukt abscheidet und zentrifugiert. Hierauf wird der Niederschlag in heißem Eisessig gelöst und mit Zinkstaub reduziert. Nun wird neuerdings verdünnt, zentrifugiert, die klare Lösung (die den Amidokörper enthält) abgezogen und mit Ammoniak versetzt. Es bildet sich ein Niederschlag, der hauptsächlich aus Paraleukanilin besteht. Man zentrifugiert, lost ihn in konzentrierter Salzsäure und dampft am Porzellantellerchen ein. Der Rückstand wird entweder rot sein oder es wird sich beim Behandeln mit Alkohol dort, wo die Tropfchen zusammenlaufen, eine rote Färbung zeigen. Man läßt eindunsten, nimmt mit einem Tropfen Wasser auf, bringt eine Kokonfaser in die Lösung und überzeugt sich von deren Färbung mittels des Mikroskops.

4 Malachitgrün bzw Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol. Über die Bildung vgl Benzotrichlorid (S 233), Dimethylanilin (S 235) und Benzaldehyd (S 242). Der kaufliche Farbstoff ist eine Chlorzinkverbindung. Mineralsäuren färben ihn unter Bildung saurer Salze rotgelb. Verdünnen mit Wasser stellt die ursprüngliche Farbe her. Färbt Wolle, Seide, Kiessäureflocken intensiv blaugrün. Über Tetramethyldiamidotriphenylmethan s auch O Lehmann⁸³⁷

5 Rosanilin. a) Die Bildung beim Erhitzen von Anilinol mit Sublimat ist mittels einiger Milligramme Substanz im Spitzrohrchen leicht ausföhrbar und erfordert nur insoweit Vorsicht, als Überhitzung vermieden werden muß. Die Lösung der Schmelze in Weingeist erscheint violettrot. Statt Anilinol ist selbstverständlich auch ein Gemisch von Anilin und p-Toluidin verwendbar.

b) Der kaufliche Farbstoff, „Fuchsin“, salzsaures Rosanilin bildet metallglänzende Krystalle.

Die weingeistige Lösung hinterläßt auf dem Objektträger einen ebenfalls glanzenden lackartigen Überzug. Aus heißem Wasser erhält man unscheinbare Kugeln. Wird ein Körnchen Fuchsin mit alkoholischer Lauge zusammengebracht, so scheidet sich die Base in Form von Tropfchen ab, die zu zinnoberroten Massen erstarren. Sehr verdünnte Säure regeneriert daraus den Farbstoff, konzentriertere erzeugt die gelbbraune Lösung des sauren Salzes, die beim Verdünnen wieder rot wird. Absorptionsspektrum in wässriger Lösung ein Absorptionsstreifen bei 515⁸³⁸ in Substanz ein Maximum bei etwa 500.

⁸³⁵ O Lehmann, Mol-Physik I, 202, 297, 340, 403, 409, 600, 727, II, 541.

⁸³⁶ Vgl E Fischer, Anleitung z Darst org Präparate.

⁸³⁷ Mol-Physik I, 309, II, 541.

⁸³⁸ Kayser, Spektroskopie III, 513, Formanek, Spektralanalytischer Nachweis der künstl org Farbstoffe, S 120.

Über das Verhalten der Lösung zu Aldehyden vgl diese — Farbeversuch mit Wolle oder Seide⁸³⁹

6 Triphenylrosanilin (Anilinblau) Braunschillerndes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol Beim Sublimationsversuch erhält man einen blauen, mikroskopisch unscheinbaren Beschlag, welcher mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpeter die Diphenylaminreaktion liefert Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff leicht auf, Wasser fällt ihn wieder aus Erwärmt man aber mit rauchender Säure, so erfolgt Sulfurierung und die Probe gibt nun beim Zufügen von Wasser (Anhauchen) eine tiefblaue Lösung („Wasserblau“ usw.) Die alkoholische Lösung des Anilinblaus zeigt einen Absorptionsstreifen bei etwa 599, nach Zusatz von Kali ist (in der orangeroten Lösung) ein Streifen bei 500 sichtbar⁸⁴⁰

7 Rosolsäure Bildung aus Rosanilin man löst im Spitzrohrchen Fuchsin in heißem Wasser und fugt vorsichtig Nitrit, evtl eine ganz kleine Spur Säure hinzu und erwärmt Die Abscheidung der Rosolsäure erfolgt unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff Durch Zentrifugieren, Waschen und Lösen in Lauge wird sie gereinigt bzw identifiziert

8 Fluorescein Über Bildung vgl bei Resorcin und Phthalsäureanhydrid Die Umwandlung in Eosin gelingt durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Brom Man erwärmt auf dem Wasserbad bis etwa zur Trockene und kocht mit einem Tropfen Soda-Lösung Eventuell Farbeversuch mit Seide Sehr empfindliche Reaktion Die Umwandlung in Eosin kann zum Nachweis von Brom verwertet werden⁸⁴¹

Absorptionsspektren Fluorescein zeigt in wässrig-alkalischer Lösung ein Band bei 496⁸⁴² (nach H W Vogel), Eosin zeigt in wässriger Lösung zwei Streifen, einen stärkeren bei 518 und einen schwächeren bei 483⁸⁴³

Verbindungen mit kondensierten Kernen.

§ 75. Naphthalingruppe.

1 Naphthalin a) Bildet große Blätter von charakteristischem Geruch Sublimiert leicht, wobei ebenfalls dünne, glänzende Blätter entstehen In Alkohol leicht löslich und daraus in Rauten und Sechsecken kristallisierend Schiefe Auslöschung⁸⁴⁴ Aus Benzol in Weidenblattchen mit symmetrischer Auslöschung⁸⁴⁵

b) Löst man in Nitrobenzol und fugt die folgenden Reagenzien hinzu, so entstehen nach Behrens unmittelbar oder nach dem Eindampfen Krystalle⁸⁴⁶

⁸³⁹ Über Farbstoffe auf Faser vgl P Heermann, Farberei und textilchemische Untersuchungen Berlin 1923

⁸⁴⁰ Formanek, l c S 78

⁸⁴¹ Literatur teilweise unter „Br₂“ in den Tabellen Die mikrochemische Durcharbeitung steht wohl noch aus ‡

⁸⁴² Über differierende Angaben vgl Kayser, l c S 513

⁸⁴³ Formanek, l c S 116

⁸⁴⁴ Behrens-Kley, O A 7

⁸⁴⁵ O Lehmann, Z f Kristallogr, 6, 54, oder Mol-Phys II, 541

⁸⁴⁶ Behrens, Chem-Ztg Rep 1901, 114

α -Dinitrophenanthrenchinon \rightarrow gelbe Krystalle,
Chrysamminsäure \rightarrow rote rhombische Krystalle

c) Additionsprodukt mit Pikrinsäure man bringt ein Körnchen Reagens neben die zu prüfende Probe, vereinigt die beiden mittels eines Tropfchens Benzol und läßt eindunsten Gelbe Nadeln

2 α -Nitronaphthalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelbüscheln Die Individuen polarisieren sehr kraftig, zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung Schmelzpunkt 61°

3 α -Naphthylamin⁸⁴⁷ a) Farblose Nadeln von takalartigem Geruch, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, schwer in Wasser löslich Schmilzt in heißem Wasser (bei 50°) Bildet beim Sublimationsversuch Tropfchen, welche schwer erstarren Eisenchlorid färbt blau

b) Zusatz von Chloranil und Benzol liefert mit der freien Base ein grünes Reaktionsprodukt von prachtvollem Pleochroismus (grasgrün-gelblich) Eine ähnliche Reaktion geben Piperidin und Coniin (s unten)

3a β -Naphthylamin⁸⁴⁸ a) Sichelförmige Blattchen, Löslichkeitsverhältnisse ähnlich der α -Verbindung Geruchlos Schmilzt in heißem Wasser nicht (erst bei 112°) Das Sublimat bildet Faden und Blattchen Eisenchlorid liefert bei Gegenwart von Salzsäure einen grauen flockigen Niederschlag

b) Chloranil bringt keine Veränderung hervor

Beide Naphthylamine bilden mit Pikrinsäure feine Haarbüschel, mit Diazobenzolsulfosäure rote Färbungen

4 Naphthionsäure Weißes Pulver, das in Alkalien in der Wärme löslich ist und daraus durch Säure in zarten Nadelbüscheln gefällt wird Die Individuen zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung Kuppelt man in alkalischer Lösung z B mit Diazobenzolsulfosäure, so entsteht eine rote Lösung, welche bei starker Verdünnung prachtvoll blau fluoresciert⁸⁴⁹

5 Die Naphthole sind in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich, ebenso in Laugen und aus letzterer Lösung mittels Säure (auch CO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) krystallinisch fällbar Der Geruch erinnert an den des Phenols Mit Chinon erhält man (aus Benzol) kraftig pleochroitische Additionsprodukte auch Pikrinsäure liefert dichroitische Nadeln, die evtl aus heißem Wasser umzukrystallisieren sind⁸⁵⁰

α -Naphthol bildet vorwiegend Spieße und Rauten, die schiefe Auslöschung (10°) zeigen⁸⁵¹ Schmelzpunkt 95°

⁸⁴⁷ Behrens, Fr 43 (1904) 338 ⁸⁴⁸ Behrens-Kley O A 13,

⁸⁴⁹ Über das Natriumsalz s auch O Lehmann, Mol-Physik I 4,4

599, 670 ⁸⁵⁰ Behrens, Fr 42 (1903) 143 ff

⁸⁵¹ Behrens, org T I, 27, und O Lehmann Z f Krystallogr 6 587, oder Mol-Physik II, 542

β -Naphthol krystallisiert hauptsächlich in Kreuzen und sechseckigen Tafelchen⁸⁵¹ Schmelzpunkt 122° Brechungsindices 1,56, 1,69⁸⁵²

Zur Trennung von α - und β -Naphthol verwendet Behrens⁸⁵³ Tetrachlorkohlenstoff, der vorwiegend das erstere löst. Zur Unterscheidung kann ferner Jodjodkalium dienen. α -Naphthol gibt beim Erwärmen einen violetten, flockigen Niederschlag, dessen Farbe durch Zusatz von Natriumthiosulfat sichtbar zu machen ist und der sich in Äther mit violetter Farbe auflöst. Läßt man die ätherische Lösung eindunsten, so bleiben feine, fast schwarze Dendriten zurück. β -Naphthol gibt erst nach längerem Erwärmen einen weißen Niederschlag⁸⁵⁴.

§ 76. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

1 Anthracen- und Anthrachinon Anthracen bildet farblose Tafeln von prachtig blauer Fluorescenz, welche auch dem Dampf (T. S. Elston)⁸⁵⁵, ferner der benzolischen und auch der alkoholischen Lösung eigentümlich ist und an sehr kleinen Mengen beobachtet werden kann⁸⁵⁶. Beim Eindunsten der benzolischen Lösung entstehen vorwiegend Stäbchen und Weidenblätter, beim Sublimieren außerdem sechseckige Tafelchen. Die Umwandlung in Dianthracen ist leicht ausführbar⁸⁵⁸. Die Oxydation zu Anthrachinon gelingt mittels Chromsäure in Eisessig bei Siedehitze. Das Anthrachinon krystallisiert nach dem Erkalten und Liegenlassen an der Luft in Nadeln aus. Man entfernt die Mutterlauge und krystallisiert aus heißem Nitrobenzol um. Wird der Tropfen im polarisierten Licht gedreht, so erscheinen die Krystalle (Webenscheffchen, gestreckte Sechsecke, auch Nadeln) deutlich, wenn sie senkrecht auf den Hauptschnitt des Nicols streichen, in paralleler Lage verblassen sie⁸⁵⁷. Spuren von Anthrachinon sind zwischen gekreuzten Nicols zu suchen, wegen der starken Polarisationserscheinungen treten auch die kleinsten Krystalle deutlich hervor. Anthracen gibt ferner mit Chrysaminsäure eine schöne Reaktion⁸⁵⁷; man löst unter Erwärmen in Nitrobenzol, läßt abkühlen und erhält lange flache Nadeln von kräftigem Pleochroismus grün-gelb. Endlich erhielt Behrens mit α -Dinitrophenanthrachinon graublaue rhombische Krystalle.

2 Alizarin⁸⁵⁹ Johannisbeerrote, stark glänzende Nadeln, dichroitisch (gelb-orange), welche durch vorsichtige Sublimation oder

⁸⁵² Bolland, l. c. Über die beiden Naphthole s. noch Deniges, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1922, Heft 4.

⁸⁵³ Behrens, l. c.

⁸⁵⁴ Vgl. Vortmann, Chem. Analyse usw. S. 149.

⁸⁵⁵ Vgl. Urbain-Meyer, Spektrochemie (Dresden und Leipzig 1913).

S. 154.

⁸⁵⁶ Verunreinigungen können die Fluorescenz aufheben, z. B. Chrysogen (vgl. Beilsteins Handbuch).

⁸⁵⁷ Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1155, ferner Behrens-Kley, O. A. 100.

⁸⁵⁸ Praktikum, S. 150.

⁸⁵⁹ Behrens-Kley, O. A. 101 ff., Haushofer, Z. f. Krystallogr. 7, 295.

Krystallisation aus heißem Nitrobenzol zu erhalten sind Alkalien, auch Ammoniak lösen mit Purpurfarbe, aus der Lösung schlägt Tonersalz einen roten Lack nieder, Säuren fallen braune Flocken. Aus Geweben zieht Behrens das Alizarin mittels einer Mischung von konzentrierter Salzsäure und Alkohol aus, dampft ab, sublimiert oder krystallisiert aus Nitrobenzol um Absorptionsspektrum⁸⁶⁰

3 Phenanthren⁸⁶¹ wird beim Umkrystallisieren aus Benzol in Weidenblattchen erhalten, die parallel der Längsrichtung auslösen und Additionsfarbe zeigen. Das Umkrystallisieren wird am besten im Spitzröhrchen oder in einer Capillare vorgenommen. Aus Eisessig erhält man sechseckige Blattchen, die aber häufig recht undeutlich ausfallen. Die alkoholische (aber auch die benzolische) Lösung fluoresciert blau, doch schwächer als die des Anthracens⁸⁶². Die Oxydation zu

4 Phenanthrenchinon gelingt leicht durch Erwärmen mit Chromsäure, welche in einem Gemisch von Schwefelsäure, Essigsäure und Wasser (1 : 1 : 1) aufgelöst ist. Man arbeitet auf dem Objektträger und erhält Nadelbüschel, die am Pleochroismus der Individuen (gelb-braun) kenntlich sind.

Eine sehr hübsche Reaktion gibt Phenanthrenchinon mit Carbazol. Man bringt die beiden Stoffe mittels heißen Nitrobenzols in Lösung, läßt abkühlen und evtl. eindunsten. Es entstehen kupferrote, metallisch glänzende Blätter, von rautenförmigem oder sechseckigem Umriss, nicht dichroitisch⁸⁶³.

Erwärmt man Phenanthrenchinon mit einem Tropfen 40%iger Überchlorsäure, so erhält man schon (gelb-rot) pleochroitische, große Nadeln und Büschel des Semiperchlorats⁸⁶⁴.

Phenanthrenchinon ist leicht sublimierbar.

Die Trennung von Anthrachinon bewirkt Behrens durch Behandeln mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit, welche Phenanthrenchinon aufnimmt (und auf Zusatz von Soda wieder ausfallen läßt).

3. Klasse: Heterocyclische Verbindungen; Verbindungen unbekannter Konstitution.

§ 77. Monazole und analoge Verbindungen.

1 Furol, Fuifurol a) Angenehm, etwa nach Bittermandelöl und Zimtol riechende Flüssigkeit, die sich in 11 Teilen Wasser löst und an der Luft braun wird. Silberoxyd oxydiert zu Brenzschleimsäure.

⁸⁶⁰ Formanek, Spektralanal. Nachw. künstl. org. Farbstoffe S. 174.

⁸⁶¹ Behrens-Kley, O. A. 13.

⁸⁶² An dem festen Kohlenwasserstoff habe ich unter gewöhnlichen Bedingungen, wo Anthracen hellblau aufleuchtet, keine Fluoreszenz wahrnehmen können, wohl aber an dem Rückstand der Benzollösung, vielleicht spielen Verunreinigungen hier eine Rolle. Die Prüfung im UV-Licht nach H. Lehmann (S. 66) ergibt schöne Fluoreszenz.

⁸⁶³ Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1154.

⁸⁶⁴ Vgl. K. A. Hofmann, Metzler und Lecher, B. 43 (1910) 178.

b) Phenylhydrazinprobe⁸⁶⁵ Man benutzt (wie in vielen solchen Fällen) eine Lösung von 1 Teil salzsaurem Phenylhydrazin und 1½ Teilen Natriumacetat in 10 Teilen Wasser. Ein Tropfen dieser Lösung gibt mit 1 Tropfen Furfurollosung (z B 1 1000) in einigen Augenblicken die charakteristischen Blatteraggregate

c) Ammoniak bildet eigentümlich verzweigte, weiße Nadelbuschel von Furfuramid⁸⁶⁶, man lasse die Probe mindestens zehn Minuten im bedeckten Zustand stehen. Hat man eine größere Menge davon, so wird die Mutterlauge entfernt und ein Tropfchen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, die Rückbildung von Furol ist unter dem Mikroskop gut zu sehen

d) Mit Phloroglucin und Salzsäure⁸⁶⁷ erhält man eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen in grün übergeht, schließlich scheiden sich grüne Flocken ab

e) Mit Salzsäure und β -Naphthylamin erhält man eine gelbe Färbung, die von den Krystallen des letzteren ausgeht und unter dem Mikroskop gut sichtbar ist

f) Ein mit Salzsäure benetztes Fichtenspanchen färbt sich im Furoldampf grün (s Pyrrol)

2 Brenzschleimsäure Bildet auf dem Objektträger in kleinen Mengen ein unscheinbares Sublimat, das sich durch Anhauchen in ein Aggregat kurzer Stäbchen verwandelt. Löslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst ebenfalls, setzt man noch ein Kornchen Isatin zu und erwärmt, so entsteht eine violettblaue Färbung

3 Pyrrol a) Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch

b) Läßt man einen Tropfen Jodjodkaliumlösung gegen Lauge diffundieren, in der Pyrrol verteilt ist, so entstehen nach einiger Zeit (evtl ist etwas zu erwärmen) die Nadeln von Jodol, sie sind notigenfalls zwischen gekreuzten Nicols zu suchen

c) Bringt man ein Spanchen Fichtenholz auf den Objektträger, befeuchtet es mit verdünnter Salzsäure, setzt ein Tropfchen Pyrrol daneben und bedeckt mit einem kleinen Schalchen, so färben sich die Holzzellen erst rosa, dann etwa karminrot, endlich verblassen sie wieder. Empfindlich und charakteristisch

d) Salzsäure allein bildet eine rote Färbung, später einen schwarzen amorphen Niederschlag (Pyrrolrot), die Lösung enthält dann Salmiak

e) Mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine violette Färbung

4 Thiophen Isatin und konzentrierte Schwefelsäure bilden prachtig violette und blaue Schlieren. Wird an Stelle von Isatin eine Spur Kaliumnitrit genommen, so entstehen ähnliche Färbungen, doch erscheinen sie langsamer. Mit dem Reagens von Deniges (S 202) erhält man einen weißen feinkörnigen Niederschlag

⁸⁶⁵ E Fischer, B 17 (1884) 574

⁸⁶⁶ Behrens-Kley, O A 71

⁸⁶⁷ Behrens, Chem-Ztg 1902, 1126

5 Indigo Dunkelblaues, kupferfarben schillerndes Pulver, loslich in heißem Anilin, Paraffin, ebenso (unter Sulfurierung) in rauchender Schwefelsäure Durch Sublimation⁸⁶⁸ erhält man rhombische, rechteckige Tafelchen, kurze Stäbchen und X-Formen, die evtl aus heißem Anilin umkrystallisiert werden können, die dünneren Individuen lassen etwas blaues Licht durch und sind deutlich pleochroitisch⁸⁶⁹ Beim Erwärmen mit Salpetersäure (1:1) entsteht Isatin, das nach dem Eindampfen in gelben Ringen zurückbleibt Man betupft es mit thiophenhaltiger Schwefelsäure oder krystallisiert um (s unten)⁸⁷⁰

6 Isatin a) In der Regel sehr gut ausgebildete Prismen An den Enden ist meist ein Dachflächenpaar zu sehen, mitunter auch nur eine Fläche, die dann z B einen Winkel von 70° mit den Prismenkanten einschließt Schiefe Auslöschung und kraftiger Pleochroismus (gelb-orange) vervollständigen die Charakteristik⁸⁷¹ Schöne Krystalle erhält man aus heißem Wasser, sehr kleine Mengen (z B der im vorigen Absatz angeführte Rückstand) können auch aus warmem Benzol umkrystallisiert werden

b) Über Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure siehe unter Pyrrhol, Thiophen und Brenzschleimsäure

c) Natronlauge löst mit violetter Farbe, welche bald in gelb umschlägt Beim Eindunsten krystallisiert das Natriumsalz der Isatinsäure in prachtigen rautenförmigen und sechsseitigen Blättern (gekreuzte Nicols!)

d) Phenylhydrazin bildet nach üblicher Arbeitsweise einen schwer löslichen, aus feinen Nadeln und Nadelsternen bestehenden Niederschlag (Behrens l c)

e) Über Isatin als mikrochemisches Reagens vgl die Arbeit von J B Menke⁸⁷², der u a fand, daß Isatin, in 5%igem Ammoniak gelöst, mit festem Silbernitrat rote Sterne bildet Kupferoxydul gibt fast farblose Krystalle

7 Indol⁸⁷³ Dunne Blätter von Blüten- bis Fakalgeruch (je nach Reinheit), klein aus Wasser, groß aus Ligroin zu

⁸⁶⁸ Vgl Praktikum S 151 und Pirschle, C 1923, III, 777

⁸⁶⁹ Behrens, Chem-Ztg 1902, 1155

⁸⁷⁰ Über die schöne Methode von Molisch, Indican in der Pflanze nachzuweisen vgl Wiener Akad Ber 102, I, math-naturw Klasse, S 269. Wesentlich besteht das Verfahren darin, daß man die Pflanzenteile auf etwa 24 Stunden in Alkohol dampf einlegt, dann behuts Auszichung des Chlorophylls in absoluten (flüssigen) Alkohol bringt und schließlich in konzentriertem Chloralhydrat einbettet Das Indigoblau wird so in zahllosen Körnern und Kryställchen an dem Orte abgeschieden wo ursprünglich Indican gewesen — Über Indigo (und viele andere Farben) in antiken Ölgemälden vgl auch die lesenswerte Abhandlung von E Raehlmann, Über die Farbstoffe der Malerei, Leipzig 1914

⁸⁷¹ Vgl Behrens-Kley, O A 89

⁸⁷² Fr 64 (1924) 354 Original Rec d Trav Chim des Pays-Bas 42 (1923) 199

⁸⁷³ Vgl Beilsteins Handb

erhalten Leicht flüchtig In der wasserigen Lösung erzeugt salpetrige Säure einen roten, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitrosoindolnitrat Aus alkoholischer Lösung entstehen große rote Nadeln einer anderen Verbindung Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung färbt Fichtenholz kirschrot Ozon oxydiert in Wasser verteiltes Indol zu Indigblau Das Pikrat bildet lange, rote, stark glänzende Nadeln Man arbeitet in alkoholischer Lösung und nimmt möglichst wenig Pikrinsäure, dann sind die roten Nadeln nach dem Verdunsten des Lösungsmittels leicht zu sehen, Zusatz von Alkalien bringt Indolgeruch hervor⁸⁷⁴

Nach Nonotte und Demanche versetzt man die zu prüfende Lösung mit 1 cm³ 0,1%iger Kalisalpetrierlösung und mit 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure Eine deutliche Rotfärbung (zumal beim Erwärmen) tritt noch bei einer Verdünnung von $\frac{1}{4} \times 10^{-6}$ ein⁸⁷⁵

Benetzt man Watte oder besser Glaswolle mit konzentrierter Oxalsäurelösung und läßt Indoldämpfe darauf einwirken, so entstehen rosa bis violette, charakteristische Farbtöne Der Versuch gelingt z B mit einer Jasminblüte, die man unter eine Glasglocke bringt (Verschaffelt, Gnezda)⁸⁷⁶

§ 78. Sechsgliedrige Heterocyklen mit 5 Kohlenstoffatomen.

1 Pyridin a) Farblose Flüssigkeit von intensivem und charakteristischem Geruch Blaut feuchtes rotes Lackmuspapier In Wasser, Alkohol und Äther löslich Bildet an salzsäurehaltiger Luft weiße Nebel (vgl Nicotin) Salpetersäure, Chromsäure und Permanganat oxydieren nicht

b) Das Jodoplatinat⁸⁷⁷ ist durch Zusatz der bekannten Mischung (Platinchlorid und Jodnatrium) bei Gegenwart von wenig Salzsäure zu erhalten Schwarze, kugeligglänzende Stäbchen und Spieße, auch Sterne, X- und H-Formen, Gitter

c) Sublimat⁸⁷⁷, in Substanz in die schwach salzsäure Lösung gebracht, bewirkt Ausscheidung eines „Doppelsalzes“, das aus farblosen Nadeln und schiefwinkligen Prismen besteht Auslöschungswinkel 10°, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung Da die Bildung der Krystalle ziemlich langsam erfolgt, wird die Probe eine Zeitlang mit einem Uhrglaschen lose bedeckt beiseite gestellt

d) Jodjodkalium⁸⁷⁷ bringt in Pyridinsalzen, z B im Sulfat, eine Fällung von braunen Tropfen hervor Dieselben verwandeln sich (schönes Schauspiel) nach und nach in Nadeln, welche zu meist H-Formen bilden und Pleochroismus (gelbbraun-dunkelbraun) zeigen

⁸⁷⁴ Hesse, B 34 (1901) 2923

⁸⁷⁵ Z f w Mikroskopie XXV, 361

⁸⁷⁶ Richters Referat S 251

⁸⁷⁷ Behrens-Kley, O A 155, wo noch weitere Pyridinreaktionen angegeben werden S auch Fr 43 (1904) 344

e) Goldchlorid und Bromnatrium erzeugen Prismen von kräftigem Pleochroismus, blaßgelb-rotbraun

2 Picoline Die Picoline sind in ihren Eigenschaften dem¹ Pyridin sehr ähnlich, z B ist das Verhalten zu Platinchlorid und Natriumjodid wesentlich dasselbe Behrens beschreibt zwar in seiner Anleitung eine Reihe von Einwirkungen, bemerkt aber später, daß es an guten Reaktionen für diese Basen fehle und man daher bemußigt sei, die Oxydation zu den betreffenden Carbonsäuren durchzuführen

3 Die Pyridinmonocarbonsäuren⁸⁷⁸ zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen mit Natronkalk Pyridin abspalten und gleich Basen mit Platinchlorwasserstoffsäure salzartige Verbindungen liefern Von diesen Verbindungen sind die der Nicotin- und Isonicotinsäure leicht löslich, die der Picolinsäure ist schwerer löslich (monokline orangefarbene Krystalle)⁸⁷⁹ Besonders schwer löslich sind die Jodoplatinate Sie stellen schwarze Prismen und Rauten dar, das der Picolinsäure besitzt Pleochroismus (rot-schwarz) a) Picolinsäure sublimiert leicht in Tropfchen, die beim Anhauchen zu eisblumenartigen Gebilden erstarren Das Kupfersalz ist an seiner Form (lange rhomboidale Tafelchen mit einem spitzen Winkel von 43°) und am schonen Pleochroismus (grau oder farblos-hellblau) kenntlich (Reagens festes Kupferacetat oder -sulfat) Hubscher Projektionsversuch

b) Nicotinsäure sublimiert leicht (aber bei höherer Temperatur als die vorige Säure), ohne charakteristische Gebilde zu liefern Kupfersulfat fällt nicht Das Chloraurat bildet Blattchen, Kugeln und Stachelklumpen

c) Isonicotinsäure sublimiert schon unter ihrem Schmelzpunkt (304°), die Sublimat bilden krautartige Gebilde wie bei der vorigen Säure Schwer in Wasser löslich Kupfersulfat fällt nicht, wohl aber erhält man mit dem Acetat Nadeln, Blätter und Prismen, konzentrierte Lösungen scheiden vorübergehend grüne Körner aus

4 Piperidin, Hexahydropyridin Farblose Flüssigkeit von pfefferartigem Geruch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, reagiert alkalisch Piperidin liefert nach Behrens⁸⁸⁰ Krystallfällungen mit Platinchlorid und Jodnatrium (Rauten, Sechsecke oder schwarze bis blaugraue Haare⁸⁸¹), mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberchlorid und Jodnatrium, endlich mit Chloranil Im letzteren Fall wendet man Benzol als Lösungsmittel an, d h man betupft ein Blattchen Chloranil mit der fraglichen benzolischen Lösung, läßt eindunsten und sucht in der Nähe desselben nach prismatischen und blätterigen Krystallchen, von welchen die letzteren am einen Ende oft eine Art Schwalbenschwanzteilung aufweisen Sie sind meist von kräftigem Pleochroismus (grün-gelbbraun), und zwar erscheint die erstere Farbe, wenn Längsrichtung des

⁸⁷⁸ Behrens-Kley, O A 408

⁸⁷⁹ Ditscheiner, Z f Krystallogr 5, 650

⁸⁸⁰ Behrens-Kley, O A 169, 211

⁸⁸¹ In betreff Übersättigungserscheinungen siehe Behrens mikrochemische Technik S 34

Krystalls und Hauptschnitt des Nicols parallel laufen. Das Chloraurat und Chloroplatinat sind schon länger bekannt, ersteres bildet rhombische, sechsseitige Tafeln, letzteres linsenförmige Krystalle.⁸⁸²

5 Coniin⁸⁸³ Farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch, in Wasser etwas löslich. Reaktion alkalisch. Rechtsdrehend. Brechungsindex 1,45. Platin(IV)-lösungen (auch jodnatriumhaltige) scheiden zunächst Tropfchen ab, später erhält man Krystalle, und zwar bildet die Verbindung $(\text{Con} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol tiefrote vierseitige Säulen. Kaliumwismutjodid bildet orangerote Tafelchen, die einen spitzen Winkel von 43° oder von $55\frac{1}{2}^\circ$ aufweisen. Schiefe Auslöschung (35° und 26°). Chloranil gibt eine ähnliche Reaktion wie Piperidin. Das Tartrat zeigt nach Bolland⁸⁸⁴ die Brechungsindices 1,53 und 1,50. Das Pikrat bildet kleine Prismen, die bei 75° schmelzen.⁸⁸⁵

6 Chinolin a) Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit ($n_D = 1,617$) von charakteristischem Geruch. In Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol. Säuren bilden Salze, welche meist in Wasser leicht löslich sind. Laugen scheiden die Base aus diesen Lösungen in Form von Tropfchen ab. Auch Natriumhydrosulfit (NaHSO_3) löst leicht. Chinolin löst Jod mit brauner Farbe unter Bildung von schlecht krystallisierenden Additionsprodukten.

b) Jodoform bildet, mit Chinolin auf dem Objektträger erwärmt, eine in prächtigen Nadeln krystallisierende Verbindung. Falls die Abscheidung nach einiger Zeit nicht erfolgt, macht man einen Impfversuch. Die Nadeln polarisieren sehr kräftig und zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung.

c) Gelbes Blutlaugensalz fällt aus salzsauren Chinolinlösungen die schon öfter erwähnten Rauten, welche in der Regel mit Stäbchen und würfelförmlichen Krystallen vermischt sind.⁸⁸⁶ Behrens⁸⁸⁷ empfiehlt Fällung aus warmer, verdünnter Lösung.

d) Auch das Bichromat (z. B. aus Chromsäure und Chinolin + Wasser) krystallisiert in zwar mannigfaltigen aber doch ziemlich charakteristischen Formen, die bei Anstellung eines Parallelversuchs mit reinen Materialien einen guten Anhaltspunkt zur Erkennung der Base abgeben werden.

7 Chinaldin a) Flüssigkeit von chinolinhähnlichem Geruch, die bei 246° siedet.

b) Mit Jodoform erhält man keine Additionsverbindung, das Reagens krystallisiert evtl. aus dem heißen Tropfen unverändert aus.

⁸⁸² Hjortdahl, Z. f. Krystallogr. 3, 299, Zepharowich, Wien Akad.-Ber. 52 (1) 237.

⁸⁸³ Behrens-Kley, O. A. 204.

⁸⁸⁴ Bolland, l. c.

⁸⁸⁵ Über Unterscheidung von Coniin und Cadaverin s. Bolland, M. 29 (1908) 985.

⁸⁸⁶ Behrens-Kley, O. A. 159, wo auch weitere Krystallfällungen (mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid u. a.) erwähnt werden.

⁸⁸⁷ Fr. 43 (1904) 345.

c) Lost man in verdünnter Salzsäure und setzt ein Körnchen gelbes Blutlaugensalz zu, so entstehen die schon S 208 erwähnten Kuboide⁸⁸⁷ Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein

d) Weitere Krystallfällungen liefern Platinchlorid (schwerer löslich als die Chinolinverbindung), Sublimat (prachtige Nadelbuschel) usw

8 Acridin Farblose Nadeln, welche leicht schmelzen und verdampfen Der Dampf reizt die Schleimhäute sehr (verursacht Niesen), beim Sublimationsversuch erhält man teils Nadeln, teils Körner Sie lösen sich in Säuren, die Lösungen fluorescieren grünblau und werden durch Pikrinsäure in kleinen, auch in heißem Wasser schwer löslichen Nadeln gefällt Behrens empfiehlt u a das Chlormercurat und das Sulfit⁸⁸⁸

§ 79. Alkaloide.

Über die Mikrochemie der Alkaloide sollen die folgenden Zeilen nur einzelne wichtige Dinge bringen, die für denjenigen bestimmt sind, der sich ganz im allgemeinen über das Gebiet orientieren will Näheres ist in der speziellen Literatur zu suchen, wobei in erster Linie auf die schon oft genannten Werke von Molisch, Rosenthaler und Tunmann verwiesen sei

I Allgemeine Reaktionen⁸⁸⁹ Die Alkaloidlösungen werden gefällt durch Tannin, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorantimonsäure, Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure In vielen Fällen können die Alkaloide aus den gebildeten Niederschlägen zurückgewonnen werden Beispielsweise wird die Jodfällung nach dem Auswaschen in wässriger, schwefeliger Säure gelöst, man verdampft hernach auf dem Wasserbad um die überschüssige schwefelige Säure und den Jodwasserstoff zu vertreiben, und gewinnt damit (evtl nach dem Filtrieren) eine Lösung, welche das Alkaloid als Sulfat enthält — Ausgezeichnete Dienste leistet die Mikrosublimation (s § 16)

Behrens legt großen Wert auf solche Erkennungsformen, die sich zu Dauerpräparaten verarbeiten lassen Ohne die Berechtigung dieser Forderung schmalern zu wollen, möchten wir bemerken, daß man auch (selbst vorübergehende) Färbungsreaktionen dort nicht ganz außer acht lassen soll, wo sie leicht ausführbar und charakteristisch sind und wo ihr Eintreten durch die Gegenwart von Verunreinigungen nicht allzusehr beeinträchtigt wird, wie dies bei Krystallfällungen leider öfters der Fall ist⁸⁹⁰

II Spezielle Reaktionen 1 I-Cocain⁸⁹¹ a) Weißes Pulver, das Chlorhydrat bildet Prismen Brechungsindices nach Kley⁸⁹² 1,02,

⁸⁸⁸ Fr 43 (1904) 347

⁸⁸⁹ Vgl Fresenius, Qual Analyse, 17 Aufl 771 ff, Behrens Fr 43 (1904) 333, Richters Referat S 240, Stephenson, Some Microchemical Tests for Alkaloids Philadelphia 1921 Über β -Anthrachinonmonosulfosaure als Reagenz s C 1926 I, 1865

⁸⁹⁰ Über den Nachweis von Strychnin und anderen Alkaloiden nach Pozzi-Escot s Z f w Mikroskopie XVIII 110 Vgl auch Dennstedt B 44 (1911) 15 Über den Nachweis von Alkaloiden mittels Jodjodkalium Brom und Bromkalium s auch Sim-Jensen, Z f w Mikroskopie XVIII 111 Über die Wichtigkeit der Bestimmung der opt Eigenschaften s Wright, C 1916, II, 1071

⁸⁹¹ Vgl Behrens-Kley, O A 213, 284, woselbst auch weitere Krystallfällungen (mit Platinchlorid und Blutlaugensalz) angegeben sind Behrens betont zwar nicht ausdrücklich, daß sich seine Angaben auf die I-Base beziehen, doch hat er zweifellos mit dem gewöhnlichen Handelspräparat gearbeitet ⁸⁹² Fr 43 (1904) 160

1,50 Die Lösung der freien Base in Chloroform (und die des Chlorhydrats in Alkohol) ist linksdrehend $[\alpha]_D^{20} = -16,4^\circ$ Schmelzpunkt 98° Fluchtig, sublimiert in Tropfchen, die bei Berührung mit Wasser erstarren, durch Lauge oder namentlich durch Bicarbonat aus den Salzen abgeschieden, erscheint die Base gleichfalls oft in Form von Tropfchen, die sich durch Impfung zur Krystallisation bringen lassen Die mit Bicarbonat versetzte Probe muß übrigens längere Zeit erwärmt werden Die Krystalle stellen kurze Stäbchen dar, auch Nadeln oder Keulen

b) Goldchlorid erzeugt charakteristische Dendriten und X-Formen, deren Individuen schiefe Auslöschung (9°) und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen Für sehr kleine Mengen empfiehlt sich der Zusatz von Bromnatrium, wodurch man $0,04 \mu\text{g}$ Alkaloid nachweisen kann⁸⁹⁸

c) Ein geeignetes Reagens ist nach Senft, Grutterink u a 1% iges Kaliumpermanganat, das in konzentrierten Lösungen des Alkaloids violette, fast rechtwinkelige Blattchen liefert, die sich oft zu Gruppen zusammenfinden

d) Über weitere Reaktionen s Rosenthaler⁸⁹⁴

2 Atropin⁸⁹⁵ a) Nadeln, die bei 115° schmelzen und sich beim Sublimationsversuch ähnlich wie Cocain verhalten Brechungsindices nach Kley, l c 1,60, 1,58 Auch aus heißem Wasser oder nach Zusatz von Lauge oder Alkalicarbonat erfolgt zuerst Abscheidung im flüssigen Zustand, der oft bis zur Impfung bestehen bleibt Die Krystalle sind lange, oft zu Drusen vereinigte Spieße, welche gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen

b) Zur weiteren Identifizierung empfiehlt Behrens u a den Zusatz von Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd und hierauf von Salzsäure oder anderen Säuren, z B Jodwasserstoff, Weinsäure, Chromsäure usw Es soll sich hierbei Jodatropin bilden, das mit den Säuren charakteristische Salze liefert Wenn man für sorgfältige Dosierung der Reagenzien sorgt und sich eine Reihe von Vergleichspräparaten herstellt, wird man wohl befriedigende Resultate erzielen

c) Schoorl⁸⁹⁶ erhitzt mit einem Tropfen Natronlauge, läßt die Dämpfe auf einem Objektträger kondensieren, setzt Salzsäure zu, läßt eintrocknen, löst in einem Tropfen Wasser und fugt Jodkalium zu es entstehen Nadeln und Rauten von 10—50 μ Größe, welche jodwasserstoffsäures Tropin darstellen

d) Übergießt man ein Kornchen Atropin mit einer Mischung von 1 Vol Perhydrol (Merck) mit 10 Vol konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich das Alkaloid nach $\frac{1}{2}$ Minute intensiv laubgrün Homatropin und Cocain zeigen die Reaktion gleichfalls Weit empfindlicher ist die Reaktion mit p-Dimethylamidobenzaldehyd (2 g Aldehyd + 6 g konzentrierte Schwefelsäure + 0,4 g Wasser) Man erhält beim Erwärmen eine intensive Rotfärbung, die sich noch mit 0,2 μg einstellt Hyoscyamin und Skopolamin reagieren in gleicher Weise, Homatropin, Tropacocain und Cocain dagegen nicht (Wasicky)⁸⁹⁷

e) Vergleichsweise sei erwähnt, daß die Reaktion aufs menschliche Auge auch etwa 0,2 μg Atropin erfordert

3 Morphin⁸⁹⁸ a) Rhombische Krystalle, welche sublimiert werden können Brechungsindices 1,63 und 1,62 (Kley, l c) Schwer in Wasser

⁸⁹³ Vgl Sonnie-Moret, C 1893, I, 859, wo außerdem die Reaktion mit Pikrinsäure empfohlen wird S auch Wasicky, Z d Allg Osterr Apoth-Ver 1919, Nr 2, Walrand, C 1923, II, 224

⁸⁹⁴ Mch II (1924) 121 oder Rosenthaler 733

⁸⁹⁵ Behrens-Kley, O A 216

⁸⁹⁶ Chem Zentralbl 1901, II 560

⁸⁹⁷ Fr 54 (1915) 393 Vgl namentlich Eder, daselbst 58 (1919) 233.

⁸⁹⁸ Behrens-Kley, O A 235

löslich, leicht in Lauge, kaum in Ather Die Losung des Acetats wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt Alkalische Losungen versetzt man mit kohlensaurem Ammonium es entstehen evtl nach dem Erwärmen Krystalle, welche entweder rechteckige Tafelchen darstellen oder auf Aggregate derselben zurückgeführt werden können Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung

Saure Losungen werden mittels Bicarbonat oder Soda gefällt, die Mannigfaltigkeit der Krystallformen läßt eine Beschreibung kaum zweckmäßig erscheinen Man findet Pyramiden, Prismen, Kombinationen der beiden, ferner nachahmende Gestalten, wie Nadeln, Sterne, Tonnen usw Übersättigungserscheinungen sind häufig

b) Versetzt man eine essigsäure Losung von Morphin mit Jodjodkalium, so entsteht Morphintetrajodid als feine Tropfchenfällung welche sich nach einer Weile in tiefrotbraune Dendriten verwandelt Gelingt es, größere Kryställchen zu erhalten, so sehen sie (nach Behrens) wie Silberbichromat aus Bei der Ausführung der Reaktion ist ein Überschuß von Jodkalium anzuwenden

c) Verreibt man 0,1 g molybdansaures Ammon mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und bringt ein Körnchen Morphin in dieses Reagens, so erhält man eine violette Färbung, welche nach und nach durch braun nach grün und blau umschlägt Leider ist diese sehr empfindliche Reaktion nur bedingungsweise entscheidend, da auch z B Phloridzin, Salicin und Digitalin ähnliche Färbungen hervorrufen⁸⁹⁹

4 Narcotin⁹⁰⁰ kann aus den Losungen seiner Salze nicht nur durch Zusatz von Soda, sondern auch mittels Natriumacetat abgeschieden werden Ebenso zerfällt das essigsäure Salz bei längerem Stehen oder beim Kochen seiner wässrigen Lösung Langsam, z B mittels Soda abgeschieden, stellt das Alkaloid rhomboidal umgrenzte Tafelchen dar, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung aufweisen Brechungsindices 1,69, 1,50 (Kley, l c) Bei rascher Abscheidung erhält man zierliche Nadelbuschel konzentrierte Schwefelsäure löst die Base anfangs mit grünlichgelber, bald danach mit rein gelber Farbe Beim Erwärmen wird die Lösung erst orange später bilden sich vom Rande ausgehend bläuviolette Streifen Bei der Verdampfungstemperatur der Schwefelsäure stellt sich unrein rotviolette Farbe ein⁹⁰¹ Narcotinkrystalle werden durch Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd gelb gefärbt ohne Dichroismus zu zeigen (H Behrens, l c) Zum Unterschied von Morphin in Benzol löslich⁹⁰²

5 Chinin⁹⁰³ a) Nadeln, die sich in Wasser sehr schwer leicht in Alkohol, mäßig in Ather lösen Brechungsindices 1,58 1,57 (Kley l c) Alkalien oder Carbonate fallen meist nur feimpulverige Niederschläge die schwer zur Krystallisation zu bringen sind In Säuren z B verdünnter Schwefelsäure, lösen sie sich zu prächtig blau fluoreszierenden Flüssigkeiten auf Dieses Merkmal wird in Verbindung mit ein paar allgemeinen Alkaloidreaktionen in der Regel ausreichen nur mag erwähnt werden, daß z B die Gegenwart von viel Halogenwasserstoff oder von Natriumthiosulfat die Fluorescenz aufhebt Linksdrehend $[\alpha]_D^{15} = -158,2^\circ$ in absolutem Alkohol

b) An Krystallfällungen benutzt Behrens noch u a das normale Sulfat (ziemlich schwer lösliche Nadeln) und den Herapathit (Jodchinin-

⁸⁹⁹ Fresenius, Qual Anal 16 Aufl, S 570, s daselbst noch weitere Farbreaktionen, ferner Beilsteins Handbuch

⁹⁰⁰ Behrens-Kley, O A 242

⁹⁰¹ Fresenius, Qual Analyse S 577

⁹⁰² Über weitere Färbungsreaktionen s Labat, C 1909, II, 759

⁹⁰³ Behrens-Kley, O A 253, s auch Wherry und Yanovsky, C 1918, II, 762, 1919, I, 849

sulfat) Ohne auf die verschiedenen Vorschriften⁹⁰⁴ zur Darstellung des letzteren genauer einzugehen, bemerken wir, daß man in Anlehnung an das von Behrens zuletzt angegebene Verfahren sehr leicht gute Krystalle erhält. Es wird ein langer Tropfen aus Wasser, Alkohol und einer Spur Schwefelsäure gemischt und in das eine Ende etwas Jod, in das andere etwas von der Probe eingeführt. Damit der Tropfen nicht reißt, kann man einen Glasfaden einlegen. Der Objektträger wird hierauf eine Zeitlang, z. B. 5—30 Minuten, mit einer Glocke bedeckt sich selbst überlassen. Es entstehen Rauten, Prismen und daraus zusammengesetzte Aggregate von höchst bemerkenswertem Pleochroismus (farblos oder gelblich-violett-braun oder schwarz).

c) Die sehr empfindliche Thalleiochinreaktion (Grünfärbung mit Chlorwasser⁹⁰⁵ und Ammoniak) sei ebenfalls erwähnt.

6 Strychnin⁹⁰⁶ a) Krystallisiert in vierseitigen Prismen, die nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol sehr schwer löslich sind. Brechungsindices 1,73, 1,63 (Kley, l c). Um Krystalle des freien Alkaloids aus den Lösungen eines Salzes zu bekommen, dürfen sie nicht zu konzentriert sein, auch sollen sie keine freie Säure enthalten. Aus etwa zehntelprozentigen Lösungen fällt Natriumcarbonat kurze Tafelchen des rhombischen Systems, auch lange Nadeln werden oft erhalten, welche teils aus kleinen Individuen aufgebaut, teils völlig homogen erscheinen. Konzentriertere Lösungen liefern oft nur pulverige Fällungen.

b) Verdünnte Schwefelsäure fällt schöne Sterne und flache Nadeln, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung zeigen.

c) Konzentrierte Schwefelsäure und Kalumbichromat bilden prachtig violette Färbung, man bringt je ein Kornchen der beiden Substanzen nebeneinander auf den Objektträger, stellt ein und läßt ein Deckglaschen darauf fallen, auf welchem sich der Schwefelsäuretropfen befindet. Die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart von Brucin, wenn seine Menge die des Strychnins nicht erheblich, z. B. um das 40fache, übertrifft, dagegen kann Chinin die Reaktion beeinträchtigen oder verhindern (Filippi⁹⁰⁸). Hat man feine Sublimat von Strychnin zu prüfen, so benetzt man sie mit Bichromatlosung, saugt mittels Filtrierpapier ab und setzt dann die Schwefelsäure zu (R. Eder^{908a}). Ceroxydoxydulhydrat verhält sich dem Bichromat ähnlich⁹⁰⁷.

7 Brucin⁹⁰⁹ krystallisiert in Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Strychnin lösen (z. B. in 320 T. Wasser gegen 6000 T. beim Strychnin), sie zeigen gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung. Brechungsindices 1,66, 1,48 (Kley, l c). Zur Abscheidung empfiehlt sich Ammoniak, welches die charakteristischen Buschel in nicht zu konzentrierten Lösungen ziemlich sicher hervorruft. Konzentrierte Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält⁹¹⁰, bewirkt, daß sich die Probe erst vorübergehend rot, dann orange färbt. Ebenso erzeugt Salpetersäure (1:1) eine rote, bzw. orange Färbung. Will man die Reaktion mit Zinnchlorür verwerten, so bringt man die mit Salpetersäure versetzte Probe zu-

⁹⁰⁴ Behrens-Kley, l c 254, mikrochem. Technik 30, Fresenius Qual. Anal. S. 580.

⁹⁰⁵ Ch. H. La Wall empfiehlt Bromwasser. C 1913, I, 67.

⁹⁰⁶ Behrens-Kley, O. A. 224, Lehmann, Mol.-Physik II, 542.

⁹⁰⁷ Über eine weitere empfindliche Farbenreaktion vgl. Malaquin, C 1910, I, 577. S. auch Deniges, Fr. 51 (1912) 158.

⁹⁰⁸ C 1916, II, 604.

^{908a} Mikrosublimation S. 50, Diss. Zürich 1912.

⁹⁰⁹ Behrens-Kley, O. A. 228.

⁹¹⁰ Fresenius, Qual. Anal. 589. Man mischt z. B. 6 Tropfen HNO₃ von 1,25 spez. Gew. mit 100 cm³ Wasser und läßt 10 Tropfen dieser Säure zu 12 cm³ konz. Schwefelsäure fließen.

erst auf dem Wasserbad zur Trockne, hierauf wird auf den noch heißen Objektträger rasch eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür gebracht. Die eintretende Violettfärbung vergeht schnell. Die Krystallfällungen (mit Platinchlorid, Sublimat, Bichromat und Blutlaugensalz), welche Behrens anführt, geben nur bei reinen Lösungen einwandfreie Resultate. Man wird also, wenn irgend möglich, eine Trennung von Brucin und Strychnin anstreben. Sie ist z. B. mittels kalten, absoluten Alkohols möglich, welcher, wie erwähnt, Brucin aufnimmt. Wasicky erhielt mit Pikrolonsäure sehr schöne Ergebnisse.^{910a}

8 Nicotin a) Bildet eine farblose Flüssigkeit, die unangenehm, aber in reinem Zustand nicht nach Tabak riecht und an der Luft bald braun wird. Sie mischt sich mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln, reagiert alkalisch und raucht bei Annäherung eines in Salzsäure getauchten Glasstabes.⁹¹¹ Konz. Kali fällt Tropfchen aus der wässrigen Lösung.

b) Als charakteristisch führte Behrens ursprünglich namentlich das Bromaurat an, später werden das Bromo- und Jodoplatinat empfohlen.⁹¹² Wir mochten von diesen beiden dem ersteren den Vorzug geben, da das letztere, wie auch Behrens hervorhebt, nur aus sehr stark verdünnten Lösungen in deutlichen Krystallen erhalten werden kann.

c) Das Salicylat besitzt die Brechungsindices 1,635 und 1,545 (Bolland, 1 c).

Quantitative Bestimmung (Reinigung) von Alkaloiden nach C. A. Yllner.⁹¹³ Die nach dem gewöhnlichen Gang erhaltenen alkaloidhaltigen Schmierchen werden mit einigen Tropfen Salzsäure unter Erwärmen in 1 cm³ Wasser gelöst und die Lösung durch ein Wattebauschchen filtriert. Das in einem kleinen Reagensglas aufgefangene Filtrat wird mit einem kleinen Überschuss von Kaliummercurijodid (1,35 g HgCl₂, 5 g KJ, 100 g H₂O) gefällt, zentrifugiert, die klare Lösung entfernt. Der Niederschlag wird mit einem großen Überschuss von trockenem Aceton versetzt, wobei nur die Hg-Verbindungen der Alkaloide in Lösung gehen. Man zentrifugiert und zieht die klare Lösung in einen Schütteltrichter ab, wo man mit Natronlauge versetzt und dreimal mit Äther ausschüttelt. Zur Entfernung des in geringer Menge in den Ätherextrakt übergegangenen Quecksilbers wird jener mit 2 Tropfen Natriumsulfid und 2 Tropfen Sodaaflösung bei Gegenwart von CHCl₃ und 1 bis 2 cm³ Wasser gefällt, dann 3mal mit CHCl₃ ausgeschüttelt, durch Papier in ein Destillationskolbchen filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Alkaloid bleibt rein zurück und kann nach Verweilen im Vakuumexsiccator gewogen werden. Über Schwierigkeiten bei Anwesenheit von Morphin vgl. das Original.

^{910a} Fr 56 (1917), 125

⁹¹¹ Soll diese Reaktion zum Gegenstande eines mikrochemischen Versuches gemacht werden, so benutzt man z. B. die Gaskammer. Ein Tropfchen 10%ige Salzsäure kommt auf den unteren Objektträger, ein Tropfchen Nicotin auf den oberen bzw. auf ein Deckglas. Schickt man konzentriertes Bogenlicht von der Seite in die Kammer, so sind Spuren von „Rauch“ leicht sichtbar zu machen. Im Mikroskop ist eine prächtige „Ultra“-Erscheinung und lebhaft Brown'sche Bewegung zu sehen. Bei Verwendung eines hohlgeschliffenen Objektträgers kann auch der Dunkelfeldkondensor benutzt werden. Selbstverständlich gelingt der Versuch auch mit anderen flüchtigen Basen, z. B. Piperidin, worin ausführt wird über seine Schönheit ebenso erfreut sein, wie über das lange Anhalten der Erscheinung. Verfügt man beim binokularen Instrument über die entsprechende Vergrößerung, so ist der Anblick besonders hübsch. Vgl. O. Lehmann, Z f. Kristallogr. 10, 334, und namentlich H. Molisch, Z f. w. Mikroskopie XXIV, 97.

⁹¹² Org. T. III, 51 (1896), Fr. 43 (1904) 347, s. a. Tunmann, C. 1919, II, 227.

⁹¹³ C. 1924 II, 92, Original. Arkiv för kemi, Min. och Geol. 9 Nr. 6. Über Mikrotitration von Alkaloiden s. Söderberg, C. 1918, II, 316.

§ 80. Harze und Glucoside⁹¹⁴.

1 Abietinsäure⁹¹⁵ bildet Blattchen oder monokline Krystalle, welche sich in Alkohol und Ather auflösen. Die Lösung in Chloroform (+ wenig Essigsäureanhydrid) wird durch wenig konz. Schwefelsäure erst purpurrot, dann blau. Die Salze sind meist amorph. Über den Nachweis von Harzen mittels Alkannatinktur und Kupferacetat vgl. die Werke über botanische Mikrochemie.

2 Amygdalin⁹¹⁶ Rhombische Säulen (aus Wasser) unlöslich in Ather, schwer löslich in Alkohol, kaltes Wasser löst $\frac{1}{12}$, siedendes jede Menge. Emulsin (wässriger Auszug von süßen Mandeln) zerlegt in Blausäure, Benzaldehyd und Glucose, ebenso Kochen mit verdünnter Salzsäure. Dieses Verhalten kann nach Rosenthaler zum lokalisierten Nachweis verwendet werden, da die freigemachte Blausäure Jodstarke entfärbt⁹¹⁷. Kaliumpermanganat bildet Benzoesäure. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine carmoisine Färbung, die beim Eingießen in Wasser verschwindet.

3 Tannin, Gallusgerbsäure bildet eine farblose, amorphe, meist schuppige Masse, welche sich in Wasser leicht, schwerer in Alkohol, kaum in Ather löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Gallussäure und Glucose. Behrens⁹¹⁸ benutzt ein Gemisch von Salzsäure und Wasser (2:1), schließt in ein Röhrchen ein und erhitzt eine Stunde auf 100° oder 10 Minuten auf 110°. Beim trockenen Erhitzen erhält man ein Sublimat, das wesentlich aus Pyrogallol besteht.

Eisenchlorid fällt dunkelblau, Leimlösung bringt einen schmutzig weißen Niederschlag hervor. Über weitere, zumal botanisch-chemische Reaktionen vgl. die Literatur⁹¹⁶.

§ 81. Eiweißarten.

Bei der ungeheuer großen Zahl von Färbungs- und Fällungsreaktionen und dem Mangel an kristallisierten Erkennungsformen können wir nur eine sehr kleine Auswahl allgemeiner Reaktionen bringen⁹¹⁹. Eine exakte Unterscheidung der makrochemisch dargestellten Proteinstoffe ist auf mikrochemischem Wege derzeit nicht möglich.

a) Jodlösung, z. B. Jodjodkalium, bringt an Proteinkörpern je nach der Konzentration gelbe bis braune Färbungen hervor, Albuminlösungen werden zunächst nicht gefällt, wohl aber auf Zusatz von Essigsäure. Eine sehr empfindliche Reaktion. Auch die übrigen sog. Alkaloidreagenzien (s. § 79) fallen Eiweißlösungen, nur Tannin soll als mikrochem. Reagens ausgenommen werden.

b) Konzentrierte Salpetersäure liefert eine gelbe Färbung („Xanthoproteinreaktion“), man dampft auf dem Objektträger ab und betupft hierauf mit Ammoniak oder Lauge, wodurch die Färbung an Intensität gewinnt. Zahlreiche Harze, Alkaloide, auch Tyrosin zeigen ein ähnliches Verhalten.

c) Millons Reagens (s. § 69) gibt in der Kälte eine ziegel- oder rosarote Färbung, welche beim Erwärmen intensiver wird. Empfindlich, aber bekanntlich nicht sehr charakteristisch.

d) Raspails Reagens (konz. Schwefelsäure und konz. Rohrzuckerlösung, welche gleichzeitig zugesetzt werden) färbt Proteinstoffe roserot bis violett.

⁹¹⁴ Richters Referat S. 230

⁹¹⁵ Beilsteins Handb.

⁹¹⁶ Beilsteins Handb., Molisch, Mikrochem. d. Pflanz., Richters Referat 237

⁹¹⁷ C. 1922, IV, 1124 u. C. 1923, I, 256

⁹¹⁸ Behrens-Kley, O. A. 384

⁹¹⁹ Man vergl. vor allem die bekannten Werke von H. Molisch, Schneider-Zimmermann und Richters Referat

e) Kupfersulfat und Lauge geben eine violette Lösung („Biuretreaktion“) Man fugt zur gelosten oder gepulverten Probe zuerst überschüssige Lauge, darauf wenig sehr verdünnte Kupfervitriollösung und sorgt jedesmal für gute Durchmischung Axiale Durchleuchtung der Capillare nach § 18

f) Wird ein Proteinkörper erst 24 Stunden⁹²⁰ in die alkoholische Lösung eines Aldehyds gelegt und hierauf in ein Gemisch gleicher Raumteile konz Schwefelsäure und Wasser, welches ein wenig Ferrisulfat enthält, so färbt er sich Die Färbung ist eine verschiedene, je nach der Natur des Aldehyds und der des Eiweißkörpers Salicylaldehyd, Anisaldehyd und Vanillin bewirken z B bei Hühnereweiß das Auftreten von rot, violett, bzw blauviolett

g) Man bringt das zu untersuchende Objekt zuerst eine Stunde lang in 0,1%iges Ammoniak, hierauf für 12 Stunden in eine Lösung, welche 10% gelbes Blutlaugensalz und 5% Essigsäure enthält, wäscht mit kaltem Wasser und läßt schließlich 12 Stunden in nicht zu verdünnter Eisenchloridlösung liegen Eiweißhaltige Schnitte erscheinen an der betreffenden Stelle kräftig blau gefärbt,

h) Über die Ninhydrinreaktion vgl § 60

i) Verdauungsversuch Das Objekt (z B eine Fibrinflocke oder koaguliertes Hühnereweiß) wird in 0,2%ige Salzsäure gelegt, welcher man 1% Pepsin-Glycerin zusetzt Man digeriert die Probe einige Stunden bei 40° C und sieht dann nach, ob der Eiweißkörper in Lösung gegangen ist A Noll trennt auf solche Weise Eiweiß und Fett⁹²¹ Wichtig ist es, den Kontrollversuch ohne Pepsin anzustellen

k) Wilh Ostwald⁹²² empfiehlt zum Nachweis von Eiweiß (in Farbmischungen) folgendes Farbeverfahren Die Probe wird auf dem Objektträger einige Minuten in Wasser liegen gelassen und dann herausgefischt Nun dampft man, z B auf einem heißen Blech, ein und erhitzt einige Minuten lang so weit, daß das Eiweiß sicher koaguliert wird, schließlich bringt man auf die Stelle, wo der Tropfen gewesen, eine starke Lösung Sauregrün oder Jodeosin Nach einigen Augenblicken wird ausgewaschen und geprüßt Man kann auf diese Weise 0,005 bis 0,01 µg Eiweiß entdecken und Casein verhalten sich dem Farbstoff gegenüber analog⁹²³

Über quantitative Eiweißbestimmung vgl die Literatur⁹²⁴

⁹²⁰ Diese Vorschrift bezieht sich auf Schnitte Für gewöhnliche Proben genügt eine Viertelstunde und weniger Auch kann man ebensogut die fragliche Probe mit dem Sauregemisch und einem Körnchen Vanillin usw zusammenbringen

⁹²¹ C 1913, II, 381

⁹²² Ikonoskopische Studien, Ber d Preuß Akad d W 1905 I 107

⁹²³ Vgl hierzu außer dem in § 77 zitierten Werk Rachlmanns auch noch E Rachlmann, Über die Maltechnik der Alten Berlin 1910 und Pflugers Archiv 112 (1906) 128

⁹²⁴ Hoppe-Seyler-Thierfelder 838 Bang Mikrometh 23 40, Mandel und Steudel, Minimetr M 31, Pincussen Mikrometh 61 Rona und Kleinmann, C 1924 I, 79 u a

Alphabetisches Sachregister.

(Seitenzahlen Vgl auch die Tabellen S 125—138)

- | | | |
|---|---------------------------------------|--|
| Abbescher Beleuchtungs-
apparat 11 | Anthranilsäure 245 | Benzophenon 252 |
| Abietinsäure 268 | Anthrapurpurin(Ca-Nach-
weis) 172 | Benzotrithlorid 233 |
| Abkühlen mikrochemi-
scher Proben 32 | Antimon 150, 15 | Benzylalkohol 242 |
| Abkürzungen XI | Apfelsäure 219 | Benzylamin 236 |
| Ablesevorrichtung für die
Mikrowage 78 | Aromatische Säuren 243 | Bernsteinsäure 218 |
| Absaugen d Krystalle 119 | Arsen 148, 151 | Bettendorffprobe 148 |
| Absorptionsspektren 62 | Arsentrioxyd, Bestim-
mung 149 | Binokulares Mikroskop 16 |
| Abschleppen 42 | Asbestfilter nach Donau
88, 91 | Blausäure 221 |
| Acetaldehyd 208 | Asparagin 219 | Blei 140, 152 |
| Acetanilid 236 | — saure 219 | Bleioxydlackmusseide 59 |
| Aceton 209 | Aspirator für Mikrofiltra-
tion 90 | Bogenlampe für Fluores-
cenzversuche 63 |
| Acetophenon 243 | Athylalkohol 202 | Borate 180 |
| Achsen, optische 22 | Athylamin 206 | Borneol 250 |
| Achsenbilder 23 | — mercaptan 203 | Brechungsindex 26 |
| Acidimetrie 97 | — sulfid 204 | Brenzcatechin 240 |
| Acridin 263 | Atropin 264 | Brenzschleimsäure 258 |
| Additionsfarben 25 | Auffallendes Licht 17 | Brenztraubensäure 217 |
| Akrolein 209 | Aufschließen 182, 190 | Bromide 184 |
| Alanin 216 | Aufstellung der Wage 76 | Bronze, quant Unters 158 |
| Aldehyde d Fettreihe 206 | Augenlinse 13 | Brucin 266 |
| — aromatische 242 | Ausgezogenes Rohrchen
44 | Bruckesche Lupe 16 |
| Alizarin 256 | Auslesen von Pulvern 17 | Buretten f kleine Flüssig-
keitsmengen 97 |
| Alkalimetrie 97 | Ausloschungsrichtungen
23, 24 | Buttersäure 211 |
| Alkaloide 263 | Ausschleudern 34, 43 | Cadmium, Reakt 155 |
| Alkohole, einw 202 | Ausschütteln 121 | — Trennung 156 |
| — mehrw 212 | Auswahl des Mikroskops
15 | Calcium, Reakt 171 |
| — aromat 242 | Auszählung u M 18 | — Trennung 9, 173 |
| Allgem Mikrochemie 3 | Axiale Durchleuchtung 63 | Calciumfluorid 190 |
| Alloxan 226 | Balsampräparate 70 | Campher 251 |
| Allylsenfol 223 | Barium 169, 173 | Capillarrohrchen, Ein-
schmelzcapillaren 31 |
| Aluminium 9, 163 | Beckesche Linie 28 | — coloroskopische 61 |
| Ameisensäure 210 | Beleuchtungsapparat 11,
16 | — für Spektroskopie 62 |
| Amidoessigsäure 215 | Benzaldehyd 242 | — für Polarisation 108 |
| Amidovaleriansäure 216 | Benzamid 244 | — für Niederschlagsbe-
handlung 44 |
| Ammoniak, Bestimmung
178, 201, 225 | Benzidin 251 | — für Reagenzien 39 |
| Ammonium 177 | Benzoesäure 244 | Carbonate 181, 184 |
| Amygdalin 268 | — anhydrid 244 | Carbaminreaktion 204 |
| Analysator 21 | Benzolderivate 232 | Cellulose 230 |
| Anilin 235 | Benzolsulfosäure 237 | Charakter d Doppelbr 23,
24 |
| Anilinblau 254 | | Chinaldin 262 |
| Anionen 139, 179 | | Chinin 265 |
| Anisol 240 | | Chinolin 262 |
| Anthracen 256 | | |
| Anthrachinon 256 | | |

- Chinone der Benzolreihe 241
 Chloral(hydrat) 209
 Chloranil 242
 Chloride 184
 Chlorsaure 188
 Cholin 212
 Chrom, Reakt 165
 — Trennung 166
 Cinchonamin (Reag.) 137
 Citronensaure 220
 Cocain 263
 Coniin 262
 Cumarin 248
 Curcumareaktion 180
 Cyanamid 223
 Cyanursaure 222
 Cyanverbindungen 221
- Dauerpräparate** 68
 Deckglaschen 12, 17, 33
 Destillation 56, 123
 Dextrin 231
 Diamine der Fettreihe 204
 Diaethylamin 206
 Diazobenzolsulfosaure 237
 Diazoverbindungen 237
 Dichroismus 25
 Dimensionen der Kry-
 stalle 19
 Dimethylamin 205
 Dimethylanilin 235
 Dimethylglyoxim (Reag.) 161
 Dinitrotoluol 233
 Dipenten 249
 Diphenyl 251
 Diphenylamin 236
 Diphenylmethan 252
 Donausche Filter 91
 Doppelbrechung 21
 Dosierung d Reagenzien 39
 Drehbarer Objektisch 15
 Drehungsvermögen, opti-
 sches 107
 Dunnschliffe v Gesteinen 5, 20, 164, 176, 182
 Durchmusterung von Pul-
 vern 17
- Eichung der Gewichte** 78
Eigenschaften der Körper 3
Einbettungsverfahren 26
- Einfach brechende Kry-
 stalle** 22
Einschlußröhrchen 31
**Einübung an bekanntem
 Material** 4
Eisengruppe 160
Eisen, Reakt 162
 — Trennung 166
Eiweißarten 268
Elektrolytische Best 107
Elementaranalyse, qual
 193
 — quant 200
**Empfindlichkeit d mikro-
 chem Reaktionen** 3, 7
Erdalkalimetalle 169
Erfassungsgrenze 3
Erhaltungsmikroskope 34,
 51
Erkennungsformen 7
Erwärmen mikrochem
Objekte 31 ff
Essigsäure 210
Euphroglass 67
Exsiccator 42, 81
Extrahieren 121
- Fadenkreuzokular** 15, 21
Fallungsröhrchen 94
Farbe 61
Fernrohrleupe 78
Ferricyanwasserstoff 222
Ferrocyanwasserstoff 222
Fettsäuren 210, 214, 217
Feuchtigkeitsspuren 139
Filteriercapillare 89
Filterieren 45, 84
Fluoride 181
Fluorcalcium 190
Fluorescein 254
Fluoreszenz 63
Fluoreszenz - Mikroskop
 66
Formaldehyd 208
Fraktionierte Destill 53
 123
Fructose 230
Furfurol (Furol) 257
- γ** 3, 38
Gallussaure 247
Gerungsmilchsäure 215
Gerungsversuch 228
Gasanalyse n Krogh 20,
 100
 — n Guye u Germann 104
Gaskammer 41
Geom Gesteinsanalyse 20
Gerade Auslöschung 24
- Gerbsäure** 268
**Geschichted qual Mikro-
 analyse** 5
 — d quant Mikroanal 71,
 200
**Gespinnstfasern, Anwen-
 dung** 58
Gewicht, Bestimmung
 mittels mikrochem
 Messung 20
Gipsplättchen 21, 24, 25
Glas 183
Glucose 230
Glucoside 268
Glycerin 213
Glykokoll 215
Glykolsäure 214
Glyoxal 216
 — saure 217
Gold, kolloidale Lösung 65
Grenzverhältnis nach
 Schoorl 7
Guanidin 226
- Halogenbestimmung in**
 org K 199, 201
Halogenisierte Benzolc
 232
Harnsäure 227
Harnstoff 223
Harze 268
Hauptschnitt des Nicols
 22
Helium, spektroskop
 Nachweis 2
Herapathit 265
Hippursäure 245
Homogenitat, optische 63
Hydrazine (arom) 237
Hydrochinon 241
Hydroxylionen 59, 60
- Impfersuche, Anw** 144
Indigo 259
Indol 259
Irisblende 15
Ilatin 259
**Isocyclische Verbindun-
 gen** 23, 2
Isonicotinsäure 261
Isophthalsäure 249
- Japancampher** 251
Jodeosin, Anwendung als
 Indikator 99
Jodide 185
Jodoform 202
Jodometrie 99

Druck der Universitätsdruckerei H. Sturtz A. G., Würzburg

